PHOTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN 2-PHENYL-7,7-DIMETHYL SUBSTITUIERTEN CYCLOHEPTATRIENEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Reinhold Marquardt
aus Bochum

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0008

PHOTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN 2-PHENYL-7,7-DIMETHYL SUBSTITUIERTEN CYCLOHEPTATRIENEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Reinhold Marquardt
aus Bochum

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: Prof.Dr.H.Hemetsberger
Mitberichterstatter: Prof.Dr.W.Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.1981

für meine Eltern

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden in der Zeit von März 1978 bis Februar 1980 am Lehrstuhl für organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof.Dr.H.Hemetsberger danke ich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A.	Allgemeiner Teil	
A.1.	Einführung	1
A.1.1.	Problemstellung	3
A.2.	Auswahl der Systeme	4
A.2.1.	Abschätzung der Lage des Tropyliden-Norcaradien Gleichgewichts	6
A.2.2.	Diskussion der UV-Spektren	8
A.3.	Synthesen	10
A.3.1.	6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion 7	10
A.3.2.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 9	12
A.3.2.1.	2,5-Diphenyl-2,5-dihydroxy-7,7-di-methylcyclohept-3-en 8	12
A.3.2.2.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 9	14
A.3.3.	Synthese der 2,5-Diphenyl-5X-7,7-di-methylcycloheptatriene	15
A.3.3.1.	2-Phenyl-2-hydroxy-7,7-dimethyl-cyclohept-3-en-5-on 10	17
A.3.3.2.	2-Phenyl-7,7-dimethylcyclo-hepta-1,3-dien-5-on 11	17
A.3.3.3.	2-Phenyl-5-hydroxy-7,7-dimethyl-cyclohepta-1,3-dien 12	18
A.3.3.4.	2-Phenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 13	19
A.3.3.5.	2-Phenyl-5-hydroxy-5,7,7-tri-methylcyclohepta-1,3-dien 14	20
A.3.3.6.	2-Phenyl-5,7,7-trimethylcyclo-heptatrien 15	21
A.3.4.	2-Phenyl-3,7,7-trimethylcyclo-heptatrien 18	22
A.3.4.1.	2-Phenyl-2-hydroxy-3,7,7-tri-methylcyclohepta-3,5-dien 17	23
A.3.4.2.	2-Phenyl-3,7,7-trimethylcyclo-heptatrien 18	24

A.4.	Bestrahlungen	26
A.4.1.	Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 9 bei 360 nm	26
A.4.1.1.	1,4-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 19	26
A.4.1.2.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethyltricyclo-[4.1.0.$0^{2,5}$]hept-3-en 20	27
A.4.2.	Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 9 bei 300 nm	29
A.4.2.1.	1,5-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 21	29
A.4.2.2.	3,6-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 22	30
A.4.3.	Bestrahlung von 1,4-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 19 bei 300 nm	31
A.4.4.	Untersuchung des reaktiven Zustands	33
A.4.5.	Bestimmung der Quantenausbeuten	34
A.4.5.1.	Bestimmung der Quantenausbeuten von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 9 bei 355 nm	35
A.4.6.	Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien 18 bei 360 nm	36
A.4.6.1.	1-Phenyl-2,7,7-trimethylcycloheptatrien 23	36
A.4.6.2.	3-Phenyl-4,7,7-trimethylcycloheptatrien 24	38
A.4.7.	Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien 18 bei 300 nm	39
A.4.7.1.	2,2,6-Trimethyl-7-phenylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 25	39
A.4.7.2.	2-Methyldiphenyl 26	41
A.4.8.	Untersuchung des reaktiven Zustands	41
A.4.9.	Bestimmung der Quantenausbeuten	42
A.4.10.	Messung der isosbestischen Punkte	43
A.4.10.1.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 9	43
A.4.10.2.	2-Phenyl-5,7,7-trimethylcycloheptatrien 15	45

A.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	46
A.5.1.	'walk'-Umlagerungen	46
A.5.2.	Elektocyclische Reaktionen	49
A.5.3.	Carbenabspaltung	50
B.	Experimenteller Teil	52
B.1.	Geräte und Bedingungen	52
B.2.	Synthesen	54
B.2.1.	3,3-Dimethylglutarsäure 1	54
B.2.2.	3,3-Dimethylglutarsäuredichlorid 2	55
B.2.3.	1,7-Bisdiazo-4,4-dimethyl-heptan-2,6-dion 3	56
B.2.4.	6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion 7	56
B.2.5.	Tricyclo[6.2.1.$0^{2,7}$]undeca-4,9-dien-3,6-dion 4	57
B.2.6.	5,5-Dimethyltetracyclo[7,7.$0^{4,6}$$0^{2,8}$] dodes-10-en-3,7-dion 5	58
B.2.7.	5,5-Dimethyltricyclo[7.2.1.$0^{2,8}$] dodec-10-en-3,7-dion 6	60
B.2.8.	6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion 7	61
B.2.9.	2,5-Dihydroxy-2,5-diphenyl-7,7-dimethylcyclohept-3-en 8	61
B.2.10.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 9	63
B.2.11.	cis-1,2-Dibenzoyl-3,3-dimethyl-cyclopropan 27	64
B.2.12.	2-Hydroxy-2-phenyl-7,7-dimethyl-cyclohept-3-en-5-on 10	65
B.2.13.	2-Phenyl-7,7-dimethylcyclo-hepta-1,3-dien-5-on 11	67
B.2.14.	2-Phenyl-5-hydroxy-7,7-dimethyl-cyclohepta-1,3-dien 12	68
B.2.15.	2-Phenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 13	69

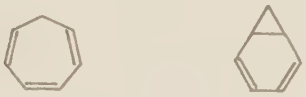
B.2.16.	2-Phenyl-5-hydroxy-5,7,7-trimethylcycloheptadien 14	70
B.2.17.	2-Phenyl-5,7,7-trimethylcycloheptatrien 15	71
B.2.18.	2,6,6-Trimethylcyclohepta-2,4-dienon 16	73
B.2.19.	2-Hydroxy-2-phenyl-3,7,7-trimethylcyclohepta-3,5-dien 17	74
B.2.20.	2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien 18	75
B.3.	Bestrahlungen	76
B.3.1.	Vorbehandeln der Lösungen	76
B.3.2.	Aufarbeitung der durch HPLC getrennten Lösungen	77
B.3.3.	Lösungsmittel	77
B.3.4.	Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 9 bei 360 nm	78
B.3.4.1.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethyltricyclo[4.1.0.$o^{2,5}$]hept-3-en	79
B.3.4.2.	1,4-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 19	79
B.3.5.	Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 9 bei 300 nm	80
B.3.5.1.	1,5-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 21	81
B.3.5.2.	3,6-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 22	82
B.3.6.	Bestrahlung von 1,4-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 19 bei 300 nm	83
B.3.7.	Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien 18 bei 360 nm	84
B.3.7.1.	1-Phenyl-2,7,7-trimethylcycloheptatrien 23	84
B.2.7.2.	3-Phenyl-4,7,7-trimethylcycloheptatrien 24	86
B.3.8.	Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien 18 bei 300 nm	86

B.3.8.1.	2,2,6-Trimethyl-7-phenylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 25	87
B.2.8.2.	2-Methyldiphenyl 26	88
B.4.	Bestimmung der isosbestischen Punkte	89
B.4.1.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 9 bei 360 nm	89
B.4.2.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 9 bei 335 nm	90
B.4.3.	2-Phenyl-5,7,7-trimethylcyclo-heptatrien 15 bei 360 nm	91
B.5.	Untersuchung des reaktiven Zustands	92
B.5.1.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcyclo-heptatrien 9	92
B.5.2.	2-Phenyl-3,7,7-timethylcyclo-heptatrien 18	93
B.6.	Bestimmung der Quantenausbeuten	93
B.6.1.	2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-cycloheptatrien 9	94
B.6.2.	2-Phenyl-3,7,7-trimethylcyclo-heptatrien 18	95
B.7.	Spektrenanhang	97
B.8.	**Literaturverzeichnis**	108

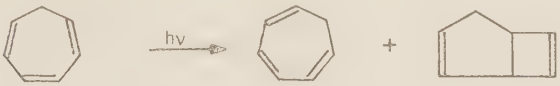
A. Allgemeiner Teil

A.1. Einführung

Das valenztautomere Gleichgewicht des 1.3.5-Cycloheptatriens ist unter vielen Aspekten untersucht worden.[1)]
Da die Begriffe 1.3.5-Cycloheptatrien, Tropyliden und Norcaradien besonders in der älteren Literatur in ihrem Inhalt nicht immer identisch sind, wird für den Umfang dieser Arbeit definiert:
Die IUPAC Bezeichnung 1.3.5-Cycloheptatrien (CHT) bezieht sich auf die Gesamtheit des Moleküls, ohne eine bestimmte Gleichgewichtslage zu implizieren;
die Trivialnamen Tropyliden und Norcaradien bezeichnen die valenztautomeren mono- bzw. bicyclischen Strukturen.

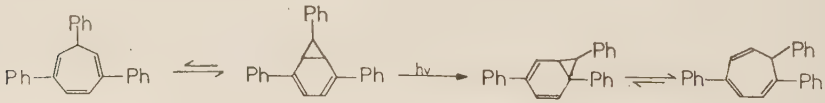


Erste Ergebnisse der Photochemie des CHTs wurden Anfang der 60er Jahre veröffentlicht. Neben der Cyclisierung zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien[2)] wurde über die photochemische [1.7] Wasserstoffverschiebung berichtet.[3)4)]

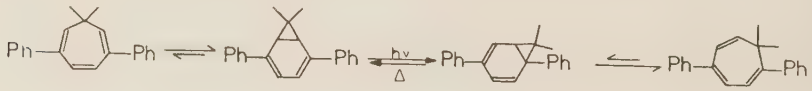


Die allgemeine Gültigkeit der [1.7] Shift konnte an zahlreichen alkylierten[5)] und arylierten[6)] CHTen gezeigt werden. Brember und Gorman[7)] leiteten eine empirische Regel zur Vorhersage der Regioselektivität der Verschiebung aus der Annahme einer dipolaren Grenzstruktur des π-Systems im angeregten Zustand unter Wanderung eines negativen Restes ab. Diese Annahme einer dipolaren Grenzstruktur hatte sich schon bei der Vorhersage der Regioselektivität der Cyclisierung zum Bicyclo[3.2.0]hepta-2.5-dien als nützlich erwiesen.[8)] Dieses Konzept fand Unterstützung in theoretischen Abhandlungen.[9)10)]

Alle diese Photoreaktionen können zwanglos aus der Tropylidenform des CHTs erklärt werden.
Über die Photochemie des valenztautomeren Norcaradiens ist dagegen nur wenig bekannt.
Mukai[11] fand bei der Bestrahlung des 2,5,7-Triphenyl-CHTs, dessen Gleichgewichtslage weitgehend zum Norcaradien verschoben ist, als Photoprodukt das 1,4,7-Triphenyl-CHT und erklärte diese Umlagerung mit einem 'walk'-Mechanismus ähnlich dem von Bersson[12] für die thermische Umlagerung von CHTen beschriebenen.

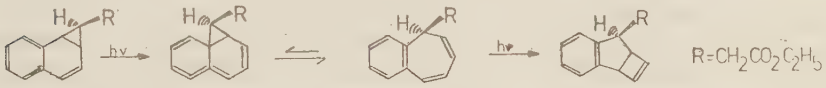


Ebenso ergab die Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-CHT das 1,4-Diphenyl-7,7-dimethyl-CHT neben wenig p-Terphenyl[13]. Diese Photoreaktion war thermisch reversibel.



Maier[14] hatte gezeigt, daß 3,4-Diaza-CHTe mit einer großen Zahl von verschiedenen Substituenten hauptsächlich in der Norcaradienform vorliegen. Die Photochemie eines dieser Derivate, des 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-3,4-diaza-CHTs, wurde von Zimmerman[15] eingehend untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Umlagerung zum 1,4-Diphenyl-7,7-dimethyl-2,3-diaza-CHT photochemisch irreversibel aus dem angeregten Singulett-Zustand erfolgt und thermisch reversibel ist. Die Thermolyse des Ausgangsmaterials führte zur Aromatisierung. Theoretische Überlegungen führten zu der Vorhersage, daß die Umlagerung unter Inversion am wandernden Kohlenstoffatom erlaubt sei, was jedoch nicht experimentell überprüft wurde.
Eine große Anzahl weiterer 3,4-Diaza-CHTe wurde von Sauer[16] untersucht.

Kato[17] fand bei der Photolyse des benzannelierten Norcaradiens 34 eine hohe Stereoselektivität, aus der Inversion am wandernden Zentrum postuliert wurde.[18]



34

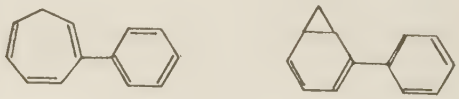
Ebenso wurde für die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse einiger optisch aktiver CHTe Inversion nachgewiesen[18].

A.1.1. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu noch offenen Fragen der Photochemie der CHTe bilden. Die Identifizierung der Photoprodukte und ihre Verteilung sollten Aufschluß über die Regioselektivität der Umlagerung, Bestimmung der Multiplizität im Zusammenhang mit den Quantenausbeuten einen Einblick in ihre Effizienz ermöglichen.

A.2. Auswahl der Systeme

Nach dem Frank-Condon Prinzip erfolgt die elektronische Anregung sehr viel schneller als die thermische Bewegung der Atome in einem Molekül.Man kann daher auch bei sehr schnellen Valenzisomerisierungen davon ausgehen,daß das elektronisch angeregte Valenztautomere reagiert.Die gezielte Anregung eines Tautomeren ist wahrscheinlich,wenn das Produkt aus Extinktionskoeffizient und Molenbruch eines Tautomeren bei gegebener Konzentration wesentlich größer ist als das des anderen.Typische Beispiele hierfür sind die Photoreaktionen der 2,3 bzw. 3,4 benzannelierten CHTe[19].Da die Aktivierungsenergie der Valenzisomerisierung in diesen Systemen in der Größenordnung von 20 kcal/mol liegt[1)37)],kann man die Photoreaktionen der reinen Valenztautomeren beobachten.
Um also 'Norcaradien'-Photochemie zu beobachten,ist es nötig, das Norcaradien-Tautomere gezielt anzuregen.Das Tropyliden als dreifach ungesättigtes,konjugiertes System besitzt im Vergleich zum tautomeren Dien den langwelligeren,d.h. energieärmeren elektronischen Übergang,sofern nicht ein besonderer Substituenteneffekt eintritt.Da die Energie des $S_o \longrightarrow S_1$ Übergangs der Länge des Chromophors umgekehrt proportional ist, erschien eine Phenylsubstitution in der 2- bzw. 5-Position des CHTs sinnvoll.In diesem Falle wird der Chromophor des Norcaradiens gezielt verlängert,ohne daß der des Tropylidens bathochrom verschoben wird.



Näherungsweise kann man die Tropylidenform in zwei Chromophore unterteilen,den Trienchromophor und den Phenylsubstituenten,der mit einer Doppelbindung in direkter Konjugation steht,also dem Styrol ähnlich ist[20)].Das UV-Spektrum des 2-PhenylCHTs ist mit dieser Betrachtungsweise in Übereinklang. Das Extinktionsmaximum liegt bei 238 nm,[21)] und ist damit dem Styrol gegenüber,das bei 248 nm das langwelligste Maximum

zeigt,zu kleineren Wellenlängen verschoben.Insgesamt tritt aber eine ausgeprägte Verbreiterung der Bande ein und deutet auf einen zu größeren Wellenlängen verschobenen O→O Übergang,der aus der Anregung des Triens resultiert.Form und Lage der Absorptionsbanden bei anderen CHTen bestätigen dieses Verhalten.[13)21)22)23)]

Der Chromophor des Norcaradien-Tautomeren kann angenähert durch den des 1-Phenylcyclohexa-1,3-diens beschrieben werden. Das Absorptionsmaximum dieser Verbindung liegt bei 303 nm[24)].

Wenn diese Überlegungen zutreffen,sollte es möglich sein, die Norcaradienform eines 2-PhenylCHT selbst dann gezielt anzuregen,wenn die Tropylidenform im Grundzustand die energetisch günstigere ist,da das Norcaradien bei wesentlich größeren Wellenlängen absorbiert.

Weil nicht von vornherein auszuschließen war,daß ein Teil des eingestrahlten Lichts trotzdem vom Tropyliden absorbiert wird,erschien es sinnvoll,dessen Reaktionsmöglichkeiten einzuschränken.Die effizienteste dieser Reaktionen ist die photochemische [1.7] Shift,die im 7-Deutero-CHT ca. 500mal schneller verläuft als die Cyclisierung zum Bicyclo-[3.2.0]hepta-2,5-dien[3)].Die Effizienz einer [1.7] Methylshift liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie die der Cyclisierung[5)].

Als Grundkörper der zu untersuchenden Systeme wurde daher das 2-Phenyl-7,7-dimethylCHT gewählt.

Klärner[25)] ordnet dem Phenylsubstituenten in 2-Position einen die Norcaradienform stark stabilisierenden Einfluß zu.Um das Spektrum von verschiedenen Gleichgewichtslagen zu erweitern, wurde eine zusätzliche Substitution in der 5-Position erwogen.Dargestellt wurden schließlich die 2-Phenyl-5X-7,7-dimethylCHTe 9,13,15, mit X = Phenyl, Wasserstoff,Methyl.

Alder[22)] beschreibt die Synthese des gut zugänglichen 2-Phenyl-3,7,7-trimethylCHT 18.Dieses wurde ebenfalls dargestellt.

A.2.1. Abschätzung der Lage des Tropyliden - Norcaradien Gleichgewichtes.

Die ^{1}H-NMR Spektren des 2-Phenyl-7,7-dimethyl-CHT 13 und des 2-Phenyl-3,7,7-trimethyl-CHT 18 zeigten die für ein zum Tropyliden verschobenes Gleichgewicht typischen Signale,im Falle des 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-CHT 9 und des 2-Phenyl-5,7,7-trimethyl-CHT 15 schien die Norcaradienform bevorzugt[1]. Staley und Cairncross[56] konnten zeigen,daß die im zeitlichen Mittel gemessene chemische Verschiebung der 1,6-Protonen eines CHTs im ^{1}H-NMR linear proportional dem Anteil an Tropyliden bzw. Norcaradien im Gleichgewicht ist. Sie schätzten den Anteil der Valenztautomeren nach Gleichung 1 bzw. 2 und eine Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 3 ab.

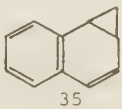
$$100x\,\frac{M - T}{N - T} = \%\ N \qquad (\text{Gl.}1)$$

$$100x\,\frac{M - N}{T - N} = \%\ T \qquad (\text{Gl.}2)$$

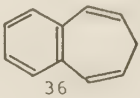
$$\frac{T - M}{M - N} = K \qquad (\text{Gl.}3)$$

M : im ^{1}H-NMR gemessener Mittelwert des Signals
N : im ^{1}H-NMR gemessenes Signal des Norcaradiens
T : im ^{1}H-NMR gemessenes Signal des Tropylidens

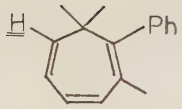
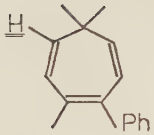
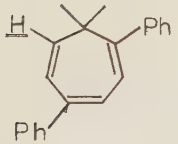
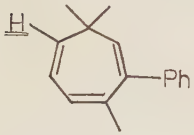
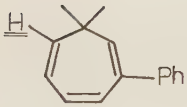
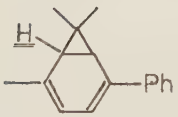
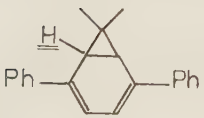
Die Schwierigkeit in der Anwendung dieses Verfahrens liegt darin,daß die Lage der Resonanzsignale der reinen Tautomeren in vielen Fällen nur mit erheblichem Aufwand,manchmal sogar gar nicht zu bestimmen ist.Aus praktischen Gründen wurden in dieser Arbeit die Signale des 2,3-Benzo-CHT 35 sowie des 3,4-Benzo-CHT 36 als Extremwerte herangezogen.



35



36

	Substanz	Signal/δ	% Tropyliden	K
	23	4,90	82,5	0,21
	24	5,20	90	0,11
	19	5,23	91	0,10
	18	4,60	75	0,33
	13	4,68	77	0,30
	15	2,83 3,09[a]	31 37	2,25 1,68
	9	2,42 2,79[b]	21 30	3,88 2,36

a: korrigiert für eine cis-Methylgruppe [49 a)]

b: korrigiert für eine cis-Phenylgruppe [49 b)]

Von beiden Verbindungen ist die Lage der Signale bekannt[36)37)]. Da beide Verbindungen nur langsam invertieren,kann angenommen werden,daß die Signale einem Grenzwert für das Norcaradien bzw. Tropyliden nahekommen.Der Einfluß der Benzannelierung erscheint gering.Die Resonanzsignale der Vinylcyclopropanprotonen einiger 2,3-Benzo-CHTe sind im Bereich von 1,6 - 2,6 ppm gefunden worden[1)] und entsprechen damit durchaus den Werten,die für andere,weitgehend zum Norcaradien verschobene CHTe gefunden wurden[13)].Die obere Grenze von 1,6ppm wurde gewählt,um mit Sicherheit Norcaradienanteile von mehr als 100% auszuschließen.
Als untere Grenze wurde das Signal des Protons an C-1 des 3,4-Benzo-CHTs herangezogen.Die Lage dieses Signals bei 5,60 ppm ist vergleichbar mit der einiger CHTe,deren Gleichgewicht weitgehend zum Tropyliden verschoben ist[56)].

A.2.2. Diskussion der UV-Spektren

Nachdem die ^{1}H-NMR Spektren und die ^{13}C-NMR Spektren gezeigt hatten,daß 9 und 15 bevorzugt in der Norcaradienform vorliegen,während 13 und 18 die Tropylidenform bevorzugen,waren die UV-Spektren dieser Verbindungen von besonderem Interesse. 13 zeigt das Absorptionsmaximum bei 242 nm (ε = 17400), 18 bei 235 nm (ε = 14600).Die Verschiebung des Maximums von 18 zu kleineren Wellenlängen im Vergleich zu 13 kann aus der sterischen Wechselwirkung des Phenylsubstituenten mit der benachbarten Methylgruppe erklärt werden.Beiden Spektren gemeinsam ist die flach abfallende Flanke zu größeren Wellenlängen hin,die bis über 300 nm hinausreicht.Ein ausgeprägtes zweites Maximum in diesem Bereich existiert nicht.Das UV-Spektrum zeigt an,daß nur ein geringer Norcaradienanteil vorliegt.

15,dem aus den NMR-Spektren ein höherer Norcaradienanteil zuzuordnen war,zeigte neben der intensivsten Absorption bei 242 nm (ε = 11000) ein zweites,langwelligeres Maximum bei 324 nm,das mit dem des 1-Phenyl-4-methylcyclohexa-1,3-diens (318 nm) zu vergleichen ist[43)].

Noch ausgeprägter ist dieses Verhalten bei der Verbindung 9. Neben dem kurzwelligen Maximum bei 240 nm (ε = 16500) ist ein zweites,sehr intensives Maximum bei 356 nm (ε = 12600) zu beobachten,das mit dem des 2,5-Diphenylbicyclo [4.2.0]octa-2,4-dien verglichen werden kann[42].
Die UV-Spektren bestätigen qualitativ die durch die NMR-Analyse angenommene Gleichgewichtslage.

A.3. Synthesen

Zur Darstellung der 2,5-Disubstituierten-7,7-dimethyl-CHTe erschien eine Synthese über die gemeinsame Zwischenstufe des 6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion zweckmäßig. Diese Verbindung wurde nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt.

A.3.1. 6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion (7)

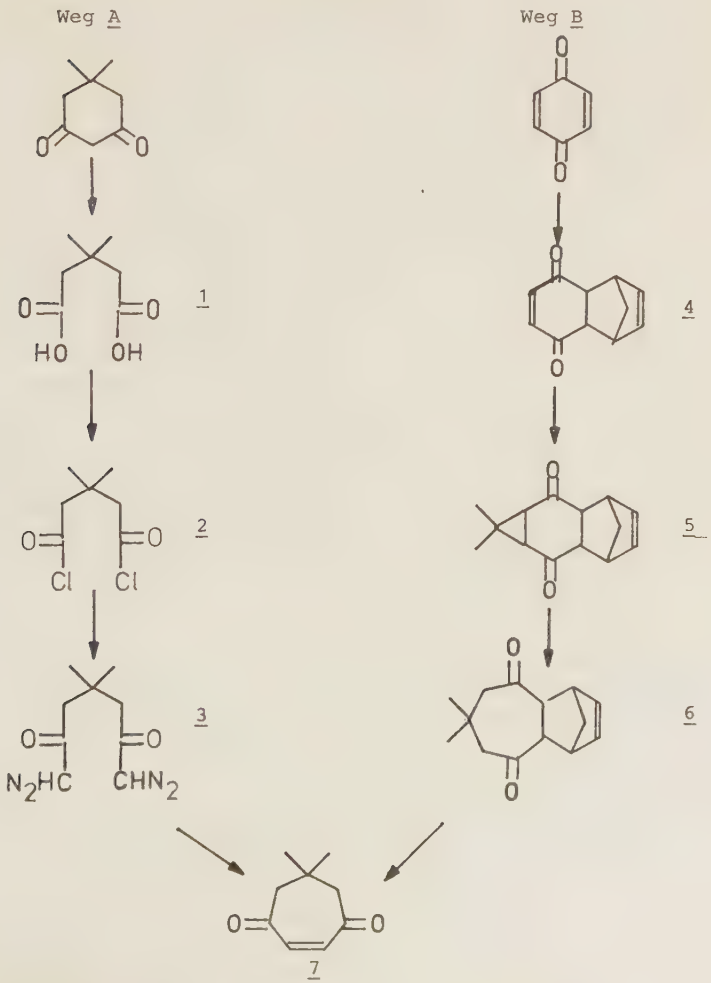
In der zunächst angewandten Abfolge (Weg A, Seite 11) oxidierte man 5,5-Dimetylcyclohexan-1,3-dion (Dimedon) mit Hypochlorid[26] zur 3,3-Dimethylglutarsäure 1, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ihr Dichlorid 2 überführt wurde[27]. Die Umsetzung des Dichlorids mit einem Überschuß Diazomethan[50] ergab das 1,7-Bisdiazo-4,4-dimethylheptan-2,6-dion 3[28]. Diese Verbindung wurde bereits dargestellt,[29] aber nicht isoliert. Es zeigte sich, daß sie stabil genug war, um durch Chromatographie rein gewonnen zu werden. 3 erwies sich bei Raumtemperatur als zähflüssiges, gelbes Öl mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}5383$. Das ^{1}H-NMR zeigte die erwarteten Signale, drei Singuletts bei 5,37/2H; 2,33/4H; 1,07/6H. Die intensiven IR-Banden bei 2100 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} liegen im üblichen Bereich konjugierter Diazo- und Ketogruppen[30].

Am nicht substituierten Stammkörper konnte gezeigt werden, daß die kupferkatalysierte Stickstoffabspaltung in aprotischen Solventien in etwa 30% Ausbeute zum intramolekularen Ringschluß führte[33]. 3 konnte bei Anwendung von Kupferacetonylacetat in Benzol in keinem Fall mit mehr als 25% Ausbeute cyclisiert werden. Die Gesamtausbeute an 6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion 7 betrug, bezogen auf eingesetztes Dimedon, nur 10%.

Der zweite Syntheseweg folgte dem von Russel[34] beschriebenen Verfahren (Weg B, Seite 11). Das Mono-Diels-Alder Addukt 4 von p-Benzochinon und Cyclopentadien wurde nach der von Corey[35] beschriebenen Methode cyclopropaniert, der Cyclopropanring mit Lithium in flüssigem Ammoniak geöffnet und 7 durch eine Retro-Diels-Alder Reaktion erhalten.

Der Nachteil dieser Reaktionsfolge ist,daß die Produkte der Thermolyse zur Vermeidung einer Rückreaktion sofort getrennt werden müssen.Die Spaltung des Diels-Alder Addukts muß daher im Injektor eines Gaschromatographen erfolgen.Es konnten daher nur kleinere Mengen an 7 so dargestellt werden.
Wegen der höheren Gesamtausbeute, 32% bezogen auf eingesetztes p-Benzochinon,wurde dieser Weg zur Darstellung von 7 hauptsächlich verfolgt.

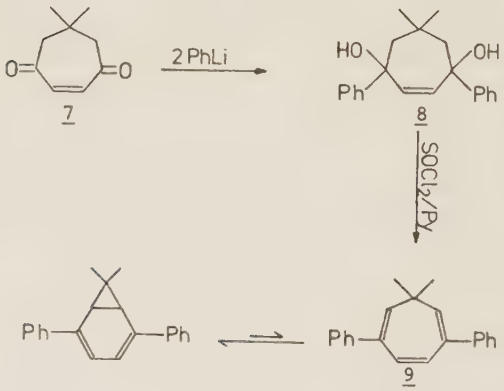
Schema 1



Da bei allen von 7 ausgehenden Zwischenstufen der siebengliedrige Ring erhalten bleibt,wird der Übersichtlichkeit des Syntheseweges wegen von der IUPAC Nomenklautur abgewichen.Die Zuordnung der Position der Substituenten orientiert sich im folgenden Text an der für Cycloheptatriene üblichen.Die Bezeichnung von 7 ändert sich daher in 7,7-Dimethylcyclohept-3-en-2,5-dion.Im experimentellen Teil sind die IUPAC Bezeichnungen den hier aus Gründen der Übersicht gewählten nachgestellt.

A.3.2. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (9)

Schema 2



7 8 9

A.3.2.1. 2,5-Diphenyl-2,5-dihydroxy-7,7-dimethylcyclohept-3-en 8

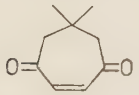
Zur Darstellung von 8 wurde das Endion 7 mit zwei Äquivalenten Phenyllithium in THF umgesetzt[39]. Das in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Diol erhielt man nach Rekristallisation aus Chloroform in 54% Ausbeute.Die in der Elementaranalyse gefundenen Werte waren in guter Übereinstimmung mit den für 8 berechneten.

Das Massenspektrum zeigte den Peak des Molekülions nur

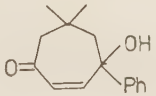
schwach (1%).Intensiver war das Signal des durch Wasserabspaltung entstandenen 1,5-Diphenyl-3,3-dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1] oct-6-ens 37.,dessen Auftreten auch die doppelte Dehydratisierung von 8 zu 9 erschwert.

Das IR-Spektrum von 8 zeigt drei Banden der O-H Schwingung bei 3680,3580 und 3340 cm^{-1}.Diese können freien,intramolekularen und intermolekularen Wasserstoffbrücken zugeordnet werden[31].Die ausgeprägte Dominanz der Bande der durch intramolekulare Wasserstoffbrücken verbundenen Hydroxylgruppen läßt vermuten,daß diese cis zueinander angeordnet sind.Die Addition des ersten Moleküls Phenyllithium erzwingt,da der Phenylsubstituent bevorzugt eine äquatoriale Position einnehmen wird,eine Konformation,die den Angriff eines zweiten Moleküls Phenyllithium von derselben Seite begünstigt.Ein ähnliches Verhalten wird von der Addition von Phenyllithium an Cycloheptan-1,4-dion berichtet,das ebenfalls nur das cis-Diol ergibt.[32]

Das ^{1}H-NMR Spektrum des Diols 8 zeigt eine Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen.Dies spricht ebenfalls gegen eine anti-Stellung der Hydroxylgruppen,da die Methylgruppen in diesem Fall äquivalent sein sollten.Die deutliche Verschiebung einer Methylgruppe zu hohem Feld (0,4ppm) gegenüber der zweiten (1,30ppm) läßt sich in Übereinstimmung mit dem oben Aufgeführten aus der cis-Anordnung der Hydroxylgruppen erklären.Eine Methylgruppe wird in dieser Konformation in den abschirmenden Bereich über der Doppelbindung gedrängt. Der Effekt auf eine Methylgruppe ist in etwa linear,wie ein Vergleich der Resonanzfrequenzen von 7,9 und 10 zeigt.



7
1,10 ppm
1,10 ppm



10
0,67 ppm
1,10 ppm

9
0,40 ppm
1,30 ppm

Gestützt wird die Annahme,daß nur ein Isomeres gebildet wird,auch durch die Tatsache,daß wiederholtes Umkristalliesieren aus verschiedenen Lösungsmitteln den Schmelzpunkt nicht ändert.

A.3.2.2. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (9)

9 wurde durch doppelte Dehydratisierung des Diols 8 mit Thionylchlorid in Pyridin dargestellt.Die aufgenommenen spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur referierten überein[13].

Das hochsymmetrische ^{1}H-NMR Spektrum enthält neben dem Multiplett der aromatischen Protonen und dem Singulett der äquivalenten Methylgruppen nur zwei weitere verbreiterte Singuletts von je zwei Protonen.Während das Signal bei 6,50 ppm keinen Rückschluß auf die Lage des valenztautomeren Gleichgewichts zuläßt,ist dasjenige bei 2,42 ppm mit einem Tropyliden unvereinbar[60].

Das ^{13}C-NMR bestätigt die bevorzugte Norcaradienform. Oberhalb 45 ppm erscheinen drei Signale von fünf Kohlenstoffatomen im Verhältnis 1:2:2.Diese müssen den Methylgruppen und den Cyclopropankohlenstoffatomen zugeordnet werden[41].

Das IR-Spektrum enthält neben den intensiven Banden aromatischer und olefinischer C-H Schwingungen die für den Phenylsubstituenten charakterischen Absorbtionen bei 1600,1580 und 1490 cm^{-1} sowie das Dublett der geminalen Methylgruppen bei 1385 und 1370 cm^{-1}.[49]

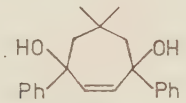
Die Aufzeichnung des Massenspektrums zeigte den Molekülion-Peak korrekt bei 272 m/e.Den Basispeak bildete das durch Abspaltung einer Methylgruppe entstandene Tropyliumion bei 257 m/e.

Die Elementaranalyse ergab eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Von besonderem Interesse war naturgemäß das UV-Spektrum. Es zeigte zwei ausgeprägte Maxima bei 240 und 356 nm,die durch ein Minimum bei 280 nm getrennt wurden.Während der kurzwellige Übergang dem des Styrols ähnlich ist,muß der langwellige dem Norcaradien zugeordnet werden[42].

A.3.3. Synthese der 2-Phenyl-5X-7,7-dimethyl-cycloheptatriene

Die Darstellung der 2-Phenyl-5X-7,7-dimethyl-CHTe konnte ausgehend vom Endion 7 nach zwei Varianten erfolgen. Zunächst wurde versucht,mit Diethylether als Lösungsmittel die Addition nur eines Moleküls Phenyllithium zu erreichen.Das Lithiumsalz des Monoalkohols ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich und würde einer weiteren Reaktion entzogen.Auflösen des Salzes in THF und Zusatz von Methyllithium bzw. Reduktion der zweiten Ketogruppe sollten zu den entsprechenden Diolen führen.Es zeigte sich jedoch,daß bei diesem Vorgehen Gemische der diphenyl- und phenyl-methylsubstituierten Diole entstanden.Während das Diol 8 wie beschrieben in guter Ausbeute dehydratisiert werden konnte,gelang dies bei 37 nur mit einer Ausbeute von 12%.

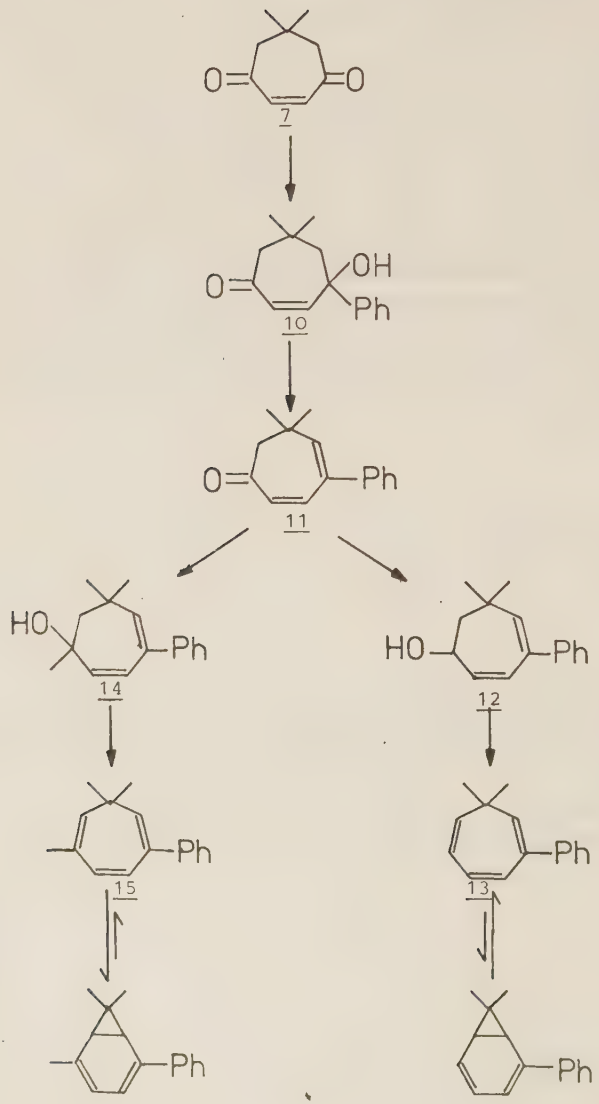


8

37

Die zweite Variante führte durch Zugabe eines Unterschusses Phenyllithium gezielt zum Monoaddukt 10.Es zeigte sich,daß bis zu einem molaren Verhältnis von Phenyllithium/ 7 wie 0.4/ 1 kein Bisaddukt gebildet wurde. Nicht umgesetztes 7 konnte zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden.

Schema 3



A.3.3.1 2-Phenyl-2-hydroxy-7,7-dimethyl-cyclohept-3-en-5-on (10)

10 wurde durch Umsatz von 0,4 Äquivalenten Phenyllithium mit einem Äquivalent 7 in THF dargestellt.
Das IR-Spektrum des Monoaddukts 10 zeigte die intensiven Banden freier sowie durch intermolekularer Wasserstoffbrücken verbundener Hydroxylgruppen sowie die konjugierte Ketogruppe [43a].
Das ^{1}H-NMR enthält neben dem Signal der aromatischen ein AB-System der olefinischen Protonen (J=12Hz).Die isolierten Protonen an den Kohlenstoffatomen 1 und 6 (Zählweise wie bei Cycloheptatrienen,s.S.12) sind jeweils chemisch äquivalent und bilden zwei Singuletts.Die beiden Methylgruppen sind nicht länger äquivalent.Durch die bevorzugt äquatoriale Lage des Phenylsubstituenten wird in dem Molekül eine Konformation erzwungen,die eine Methylgruppe in den abschirmenden Bereich über der Doppelbindung bringt.
Das Massenspektrum und die C,H-Analyse bestätigen die Struktur 10.

A.3.3.2 2-Phenyl-7,7-dimethylcyclohepta-1,3-dien-5-on (11)

11 konnte durch Erhitzen des Alkohols 10 mit Kaliumhydrogensulfat dargestellt werden[54].
Das ^{1}H-NMR zeigt neben den Signalen der aromatischen Protonen weiterhin das AB-System der Protonen an den Kohlenstoffatomen 3 und 4.Das Signal des C-3 Protons ist gegenüber dem entsprechenden in 10 um 0,17 ppm zu tieferem Feld verschoben und zeigt eine Feinaufspaltung durch Kopplung mit dem olefinischen Proton an C-1.Da das gesamte Molekül durch das ausgedehnte π-System planarer wird,entfällt die Abschirmung der Methylgruppen.Ihr Signal erscheint als scharfes Singulett.
Das IR-Spektrum zeigt neben den Banden der aromatischen und der olefinischen C-H Schwingungen das intensive Signal der konjugierten Ketogruppe bei 1650 cm^{-1}.Die Banden des Phenylsubstituenten werden teilweise überlagert und treten als schwach ausgeprägte Schultern auf.
Das Massenspektrum und die C,H-Analyse bestätigen die Struktur 11.

A.3.3.3 2-Phenyl-5-hydroxy-7,7-dimethyl-cyclohepta-1,3-dien (12)

Die Reduktion des Ketons 11 zum Alkohol wurde zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether sowie Natriumborhydrid in Methanol/Wasser versucht. In beiden Fällen erhielt man nach der Aufarbeitung komplexe Produktgemische. Die ^{1}H-NMR Integration zeigte ein zugunsten der aliphatischen Protonen verschobenes Verhältnis, das IR-Spektrum wies noch die intensive Ketobande auf. Dies ließ darauf schließen, daß beide Agentien bevorzugt die Doppelbindungen angriffen. Hingegen verlief die Reduktion mit Diisopropylaluminiumhydrid[38] in Benzol mit 64% Ausbeute zum Alkohol 12.

Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigte neben dem Signal der aromatischen Protonen das Dublett der olefinischen Protonen an C-3 und C-4 (J=12Hz). Der bei tieferem Feld auftretende Teil des Signals wird vom Singulett des C-1 Protons überlagert. Eine Kopplung des Protons an C-5 mit dem Diensystem wird nicht beobachtet. Daraus kann ein Diederwinkel von 90° abgeleitet werden.

Die Protonen an C-5 und C-6 bilden ein ABX-System. Der X-Teil (C-5) besteht aus zwei überlappenden Doubletts mit einer Kopplungskonstanten von 5 Hz. Der AB-Teil enthält theoretisch acht Linien, die aber nicht voll aufgelöst werden konnten. Das Signal der geminalen Methylgruppen wird, verglichen mit dem Edukt 11, nicht beeinflußt.

Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Banden der aromatischen und olefinischen C-H Schwingungen das intensive Signal freier Hydroxylgruppen.

Das Massenspektrum von 12 weist einen sehr intensiven Molekülion-Peak bei 214 m/e auf. Das durch Abspaltung von Wasser entstandene Signal bei M-18 ist mit 18% relativ schwach. Basispeak ist das bei Alkylbenzolen häufig auftretende Tropyliumkation[49b].

A.3.3.4. 2-Phenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (13)

13 konnte durch saure Dehydratisierung mit Kaliumhydrogensulfat aus 12 in 42% Ausbeute dargestellt werden[54]. Das ^{1}H-NMR zeigt neben dem scharfen Singulett der Methylgruppen und dem Multiplett der aromatischen Protonen drei Signalgruppen olefinischer Protonen mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:2. Ihre Lage ist charakteristisch für Cycloheptatriene[60,62]. Die Signale der 1,6-Protonen treten bei höchstem Feld auf, wobei das Proton an C-1 als verbreitertes Singulett den bei tieferem Feld liegenden Teil des dem C-6 Proton zuzuordnenden Dublett s überlagert. Die Kopplungskonstante des Dubletts kann daher nur angenähert zu 8 - 12 Hz angegeben werden. Der bei höherem Feld auftretende Teil des Dubletts zeigt eine Feinaufspaltung von 2,5 Hz durch 'long range' Kopplung. Das Signal des Protons an C-5 bildet ein komplexes Muster aus acht Linien. Die kleinste Aufspaltung von 1 Hz liegt im Bereich einer 'long range' Kopplung mit dem C-3 Proton. Unter Berücksichtigung dieser Aufspaltung besteht das Signal aus zwei Dubletts, deren Kopplungskonstanten mit 6 Hz einer 4,5-Kopplung und 9,2 Hz einer 5,6- Kopplung zugeordnet werden können. Die Protonen an C-3 und C-4 ergeben ein komplexes, sich überlagerndes Signal, das nicht analysiert werden konnte.

Im ^{13}C-NMR Spektrum treten oberhalb 40 ppm nur zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 auf. Sie können den Methylgruppen und dem sp^3-hybridisierten C-7 zugeordnet werden.

Beide NMR-Spektren beweisen eine bevorzugte Tropylidenform.

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei 196 m/e.Basispeak ist das durch Abspaltung einer Methylgruppe entstandene Tropyliumion bei 181 m/e.
Im IR-Spektrum treten neben den intensiven Banden aromatischer und olefinischer C-H Schwingungen oberhalb 3000 cm^{-1} die für den Phenylsubstituenten charakteristischen Signale auf.Das Dublett bei 1380 und 1360 cm^{-1} deutet auf die geminalen Methylgruppen.
Das UV-Spektrum zeigt das erwartete und unter A.2.2. diskutierte Verhalten.Das Maximum bei 242 nm (ε = 14000) ist einem in der Planarität des Chromophors gestörten Styrol vergleichbar.Der Abfall des Maximums zu größeren Wellenlängen ist bis 260 nm (ε = 3900) relativ steil,darüber hinaus erstreckt sich die Absorption bis in den Bereich über 340 nm (ε < 500).

A..3.5. 2-Phenyl-5-hydroxy-5,7,7-trimethyl-cyclohepta-1,3-dien (14)

14 wurde aus 11 durch Umsatz mit 1,05 Moläquivalenten Methyllithium[55] in 63% Ausbeute erhalten.Der sehr leicht unter intensiver Rotfärbung zersetzliche Alkohol besitzt ein besonders einfaches ^{1}H-NMR Spektrum.Neben den Signalen der aromatischen Protonen treten alle olefinischen Protonen bei gleicher Frequenz in Resonanz.Auch die aliphatischen Ringprotonen sind äquivalent.Die Singuletts der drei Methylgruppen treten innerhalb eines Bereichs von 0,1 ppm auf, so daß keine sichere Zuordnung getroffen werden kann.
Das IR-Spektrum zeigt die intensive Bande freier und die breite Bande durch Wasserstoffbrücken verbundener Hydroxylgruppen.Der Phenylsubstituent kann aus den Signalen der C-H Schwingungen oberhalb 3000 cm^{-1} und der Banden bei 1600 und 1495 cm^{-1} erkannt werden.
Wegen der leichten Zersetzlichkeit von 14 wurde keine weitere Identifizierung vorgenommen.

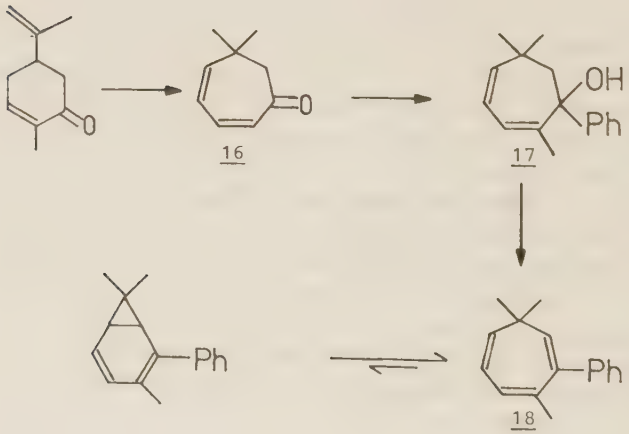
A.3.3.6. 2-Phenyl-5,7,7-trimethlcycloheptatrien (15)

15 konnte in Analogie zu 11 und 13 durch saure Dehydratiesierung von 14 in 10% Ausbeute dargestellt werden.[54)]
Die Verbindung erwies sich,wie ihr Edukt,als wenig beständig.Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erreicht werden.
Im Bezug auf die Lage des valenztautomeren Gleichgewichts sprachen alle spektroskopischen Daten für ein Norcaradien. Das ^{1}H-NMR Spektrum zeigte neben dem Multiplett der aromatischen Protonen das verbreiterte Singulett der vinylischen Methylgruppe sowie ein scharfes Singulett der geminalen Methylgruppen.Die Dubletts zweier olefinischer Protonen (J = 8 Hz) sind in ihrer chemischen Verschiebung mit den Protonen an C-3 und C-4 eines Tropylidens vergleichbar,die Kopplungskonstante ist jedoch kleiner als in den Tropylidenen (J = 10 - 13 Hz)[1)] und eher mit der cis-Kopplung sechsgliedriger Cycloalkene zu vergleichen.[49c)]
Die Signale der Protonen an C-1 und C-6 sind mit einem Tropyliden nicht vereinbar.Sowohl ihre chemische Verschiebung (3,13 und 2,83 ppm) als auch das Auftreten einer gemeinsamen Kopplungskonstanten von 6 Hz weist eindeutig auf ein Norcaradien.In der bekannten Literatur findet sich kein Hinweis auf eine 1,6-Kopplung in Tropylidenen.
Auch das ^{13}C-NMR macht eine Verschiebung des Gleichgewichts zum Norcaradien deutlich.Im Gegensatz zum isomeren,als Tropyliden vorliegenden 2-Phenyl-3,7,7-Trimethyl-CHT 18 entspricht die Intensität der Signale im Bereich oberhalb 35 ppm sechs C-Atomen (4 in 18).Da beide Verbindungen über drei Methylgruppen sowie das sp^{3}-hybridisierte C-7 verfügen,läßt sich die um zwei C-Atome höhere Intensität der Signale von 15 nur aus der Norcaradienform erklären.
Auch das UV-Spektrum stützt diese Zuordnung.Neben dem für 2-Phenylcycloheptatriene typischen Maximum bei 242 nm (ε = 11000) enthält das Absorptionsspektrum von 15 ein zweites,langwelligeres Maximum bei 324 nm (ε = 4650), das dem Chromophor des 1-Phenyl-4-methylcyclohexa-1,3-dien ähnlich ist.[40)]

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekül-Ions bei 210 m/e.Basispeak ist das durch Abspaltung einer Methylgruppe entstandene Tropyliumion mit 195 m/e.
Das IR-Spektum von 15 enthält im Bereich von 3100-3000 cm^{-1} ein komplexes Signal von aromatischen,olefinischen und Cyclopropan C-H Schwingungen.Der Phenylsubstituent kann durch die charakteristischen Banden bei 1600 und 1490 cm^{-1},die geminalen Methylgruppen durch ihr Dublett bei 1380 und 1365 cm^{-1} identifiziert werden.

A.3.4. 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien (18)

Schema 4



Bei der Herstellung von 18 wurde im wesentlichen das von Alder[22] beschriebene Verfahren angewandt. Die Überprüfung des so hergestellten Materials durch die HPLC zeigte aber wechselnde Mengen (5-10%) einer Verunreinigung, die als Diphenyl identifiziert wurde. Statt den Rohansatz von 17 direkt anzusäuern und das bei 140°C gebildete 18 über eine 30 cm Kolonne zu destillieren, wurde 17 durch Chromatographie rein dargestellt, nach der Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat im Hochvakuum bei 120°C kurzwegdestilliert und 18 durch Chromatographie gereinigt. Die so erhaltene Probe erwies sich in der HPLC als einheitlich.

A.3.4.1. 2-Phenyl-2-hydroxy-3,7,7-trimethyl-cyclohepta-3,5-dien (17)

17 konnte durch Umsatz von Eucavon[57] 16 mit Phenyllithium wie beschrieben dargestellt werden.[22]. Die Ausbeute nach der präparativen Isolierung betrug 73%. Das ^{1}H-NMR Spektrum enthält neben dem Multiplett der aromatischen Protonen ein komplexes Signal von drei olefinischen Protonen. Die Wasserstoffatome an C-6 bilden ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 15 Hz. Neben dem Singulett der vinylischen Methylgruppe erscheinen zwei weitere Singuletts für die beiden Methylgruppen an C-7. Wie bei den Alkoholen 8, 10 und 12 wird eine Methylgruppe durch den anisotropen Effekt des Diensystems stärker abgeschirmt als die andere. Das IR-Spektrum zeigt die scharfe Bande freier Hydroxylgruppen bei 3600 cm^{-1}. Aus den typischen Banden bei 1600 und 1495 cm^{-1} kann der Phenylsubstituent identifiziert werden.

A.3.4.2. 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien (18)

18 wurde entsprechend der Synthese von Alder durch saure Dehydratisierung mit Kaliumhydrogensulfat dargestellt[22,54]. Obwohl das Hauptprodukt der Ozonolyse als cis-1-Carboxy-2-benzoyl-3,3-dimethylcyclopropan beschrieben wurde, deutet das ^{1}H-NMR-Spektrum auf ein zum Tropyliden verschobenes Gleichgewicht.Neben dem Multiplett der aromatischen Protonen ,dem verbreiterten Singulett der vinylischen und dem scharfen Singulett der geminalen Methylgruppen an C-7 enthält das Spektrum die Signale von vier olefinischen Protonen in den für Tropylidene typischen Bereichen von 6,50;6,07;4,70 und 4,60 ppm in gleicher Intensität.Das bei tiefstem Feld auftretende Proton zeigt eine für die 4,5-Kopplung typische Konstante von 6,5 Hz mit einer Feinaufspaltung von 1,5 Hz durch 'long-range' Kopplung. Das in dem für die 2 bzw. 5 Protonen charakteristischem Bereich auftretende Signal besteht, ohne die Feinaufspaltung von 1 Hz zu berücksichtigen, aus zwei Dubletts mit einer kleinen Kopplung von 6,5 Hz und einer größeren von 9 Hz.Die größere Kopplungskonstante entspricht der an anderen CHTen gemessenen 5,6-Kopplung[1)].Der Wert dieser Konstante kann an dem C-6 Proton nicht verifiziert werden,da der bei höherem Feld auftretende Teil des Dubletts von dem Singulett des Protons an C-1 überlagert wird.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum treten im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffe zwei Signale im Verhältnis 3:1 auf.Dies entspricht den drei Methylgruppen sowie dem sp^3-hybridisierten C-7 eines Tropylidens,während das korrespondierende Norcaradien sechs C-Atome zeigen sollte.
Das IR-Spektrum beweist die Anwesenheit aromatischer und olefinischer Protonen (3000-3100 cm^{-1}),den Phenylsubstituenten (1600,1495 cm^{-1}) sowie die geminalen Methylgruppen.(1380,1360 cm^{-1}).
Im Massenspektrum erscheint der Peak des Molekülions bei 210 m/e.Basispeak ist wie bei den anderen CHTen das durch Abspaltung einer Methylgruppe entstandene Tropy-

liumkation mit 195 m/e.
Das UV-Spektrum entspricht den Erwartungen für ein 2-phenylsubstituiertes CHT mit weitgehend zum Tropyliden verschobenen Gleichgewicht. Das Maximum liegt bei 235 nm, ist also gegenüber 13 durch die sterische Hinderung der benachbarten Methylgruppe nochmals um 7 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Im Bereich von 250 bis 300 nm überlagert die Flanke dieses Maximums den intensitätsschwächeren Trienchromophor. Ein zweites, einem Norcaradien zuzuordnendes Maximum existiert nicht.

A.4. Bestrahlungen

A.4.1. Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-cycloheptatrien (9) bei 360 nm

Eine qualitative Untersuchung dieses Systems beschreibt Paquette[13]. Die Bestrahlung einer Lösung von 9 in Deuterochloroform mit einer 200 W Quecksilberlampe ergab 1,4-Diphenyl-7,7-dimethyl-CHT als Hauptprodukt neben wenig p-Terphenyl. Weitere Produkte wurden nicht beschrieben.

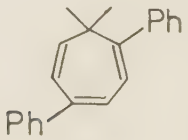
In dieser Arbeit ergab die präparative Bestrahlung von 9 in THF oder Hexan mit Licht der 'black light phosphor'-Lampen zwei Produkte im Verhältnis 8:1. Der Verlauf des Versuchs wurde durch HPLC verfolgt und bei 93 % Umsatz abgebrochen.

A.4.1.1. 1.4-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien 19

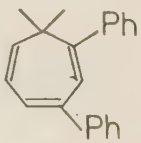
Die Aufarbeitung der durch HPLC getrennten Photoprodukte ergab, daß das in größerer Menge entstandene mit dem von Paquette beschriebenen 19 identisch war.

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei 272 m/e und beweist, daß 19 ein Isomeres von 9 ist. Die weitere Strukturzuordnung kann hauptsächlich aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum abgeleitet werden.

Die infolge der schnellen Ringinversion äquivalenten Methylgruppen sind, im Vergleich zu 9, um 0,19 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Signale der olefinischen Protonen liegen in den für Tropylidene charakteristischen Bereichen in einem Intensitätsverhältnis von 1:2:1 [61]. Dies macht die Substitution jeweils einer 1 bzw. 6 und einer 3 bzw. 4 Position mit einem Phenylring wahrscheinlich. Von den beiden möglichen Strukturen 19 und 29 kann man 29 aus den



19



29

Daten des ^{1}H-NMR ausschließen,da das Proton an C-2 als Singulett erscheinen sollte. Die Kopplungskonstanten ergeben ebenfalls die für eine 1,4-Disubstitution erwarteten Werte.

Das UV-Spektrum von 19 zeigt ein gegenüber dem von 9 zu kürzeren Wellenlängen verschobenes Maximum bei 305nm (ε = 11000),das mit dem des 1-Phenylcyclohexadien vergleichbar ist[24].Dies stützt die aus dem ^{1}H-NMR gefolgerte Substitution einer 1-Position mit einem Phenylsubstituenten.Durch die benachbarten Methylgruppen an C-7 wird dieser aus einer koplanaren Anordnung mit dem Triensystem herausgedreht,wodurch eine Verkürzung des Chromophors und damit eine Verschiebung des UV-Maximums zu kleineren Wellenlängen erfolgt.

Durch den abschirmenden Effekt der Phenylgruppe werden die Methylgruppen an C-7 im ^{1}H-NMR zu höherem Feld verschoben.

Im IR-Spektrum treten die Banden aromatischer und olefinischer C-H Schwingungen oberhalb 3000 cm^{-1} auf. Die Phenylsubstituenten können aus den charakteristischen Signalen bei 1600 und 1495 cm^{-1},die geminalen Methylgruppen aus dem **Dublett** bei 1385 und 1365 cm^{-1} identifiziert werden.

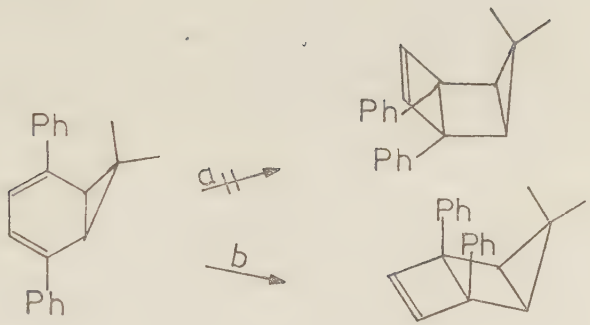
A.4.1.2. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,5}]hept-3-en (20)

Die zweite,isolierte Substanz erwies sich nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum nicht als das zunächst erwartete p-Terphenyl.Neben dem Multiplett der aromatischen Protonen traten vier Singuletts in einem Intensitätsverhältnis von 2:2:3:3 auf.Da die beiden bei höchstem Feld auftretenden Signale den Methylgruppen zugeordnet werden müssen,kann eine rasch invertierende CHT-Struktur ausgeschlossen werden.Für die verbleibenden vier Protonen ergibt sich eine Zuordnung in jeweils zwei äquivalente olefinische und aliphatische Protonen,die nicht miteinander koppeln.Dieses sehr einfache Spektrum deutet an,daß 20 Symmetrie besitzen muß.

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei 272 m/e und damit Isomerie zum Edukt 9.
Im UV-Spektrum tritt eine schwache Absorption bei 255 nm (ε = 375) auf. Dies zeigt, daß außer den Phenylsubstituenten kein konjugiertes System mehr vorhanden ist.

20 wurde durch seine spektroskopischen Daten als 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyltricyclo[4.1.0.0.^{2,5}]hept-3-en identifiziert. Sowohl eine photochemisch erlaubte [1.7] Methylshift als auch die aus dem angeregten Zustand erlaubte elektrocyclische Reaktion zum Bicyclo[3.2.0]cyclohepta-2,6-dien finden keine Unterstützung in den spektoskopischen Daten.
Das IR-Spektum enthält oberhalb 3000 cm^{-1} ein komplexes Signal aromatischer, olefinischer und Cyclopropan C-H-Schwingungen sowie die für Aromaten charakteristischen Signale bei 1600 und 1495 cm^{-1}. Die Bande der symmetrischen Doppelbindung ist nicht erkennbar. Im Dublett der symmetrischen Deformationsschwingung der geminalen Methylgruppen ist die Bande bei 1365 cm^{-1} wesentlich ausgeprägter als die bei 1380 cm^{-1}.
Das Massenspektrum von 20 ist bis auf geringe Abweichungen identisch mit dem von 9. Die thermische Isomerisierung von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo[4.1.0.0^{2,5}]hept-3-en zu hexamethylierten CHTen verläuft oberhalb 180°C sehr schnell[65]. Es kann angenommen werden, daß eine [2+2]Cycloreversion bereits beim Verdampfen der Probe im Spektrographen eintritt.
Der photochemisch disrotatorisch erlaubte Ringschluß konjugierter Diene zum Cyclobutenderivaten ist an verschiedenen Systemen nachgewiesen[44], wurde jedoch nie an Norcaradienen beschrieben. In fluktuierenden Molekülen wurde aber in der photochemischen Umlagerung des Bullvalens zum Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}]deca-3,9-dien eine solche [2+2] Cycloaddition als Primärschritt formuliert[45].
Von den beiden möglichen disrotatorischen Wegen zum Ringschluß sollte Weg a mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen sein, da die endo-Methylgruppe tief in den Bereich der Doppelbindung eindringen müßte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt jedoch keine solche Wechselwirkung.

Schema 5



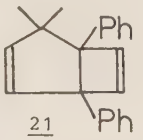
A.4.2. Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-cycloheptatrien (9) bei 300 nm

Die Bestrahlung von 9 in THF oder Hexan mit Licht der 'sunlight phospor'Lampen resultierte in drei unter den Photolysebedingungen stabilen Substanzen im Verhältnis 2:4:3. Die Überwachung des Reaktionsablaufs mittels HPLC ergab, daß wie bei der Bestrahlung von 9 mit Licht der 'black light phosphor'Lampen zunächst 19 und 20 gebildet wurden, 19 bei fortgesetzter Bestrahlung jedoch wieder abnahm und dafür zwei neue Photoprodukte, 21 und 22, auftraten.

A.4.2.1. 1,5-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0] hepta-3,6-dien (21)

21 wurde aus den spektroskopischen Daten die Struktur eines durch eine elektrocyclische Reaktion aus der Tropylidenform von 19 entstandenen 1,5-Diphenyl-2,2-dimethyl-[3.2.0]hepta-3,6-dien zugeordnet.
Der Peak des Molekülions tritt im Massenspektrum bei 272 m/e auf und beweist, daß 21 ein Isomeres von 9 ist. Der Basispeak liegt bei 257 m/e, resultiert also aus der Abspaltung einer Methylgruppe. Da die thermische Rückspaltung der Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene zu CHTen dokumentiert ist,[46,66] kann angenommen werden, daß der Basispeak vom Tropyliumion der Verbindung 19 herrührt.

Das IR-Spektrum zeigt die Banden aromatischer und olefinischer C-H Schwingungen. Der Phenylsubstituent kann aus den für Aromaten charakteristischen Banden bei 1600 und 1495 cm^{-1}, die geminalen Methylgruppen aus dem Dublett der symmetrischen Deformationsschwingung bei 1385 und 1360 cm^{-1} identifiziert werden.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum schließt eine CHT-Struktur aus. Neben den Singuletts zweier nicht äquivalenter Methylgruppen und dem Multiplett der aromatischen Protonen zeigt das Spektrum ein Singulett zweier äquivalenter olefinischer sowie zwei Dubletts zweier nicht äquivalenter, olefinischer Protonen. Dies steht in Übereinstimmung mit der Struktur 21, da die Cyclobutenprotonen äquivalent sind und bei tieferem Feld in Resonanz treten als die nicht äquivalenten Cyclopentenprotonen, deren Kopplungskonstante mit 6 Hz im erwarteten Bereich liegt[49d].
Eine weitere Stützung erfährt die Struktur aus dem UV-Spektrum, daß nur eine schwache, dem 1,2-Diphenylethan vergleichbare Absorption zeigt[67].



21

A.4.2.2. 2,2-Dimethyl-3,6-diphenylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien 22

Während sich 21 aus einer Überbrückung der C-Atome 1 und 4 aus 19 ableitet, stellt 22 das durch Überbrückung der Atome 3 und 6 entstandene 2,2-Dimethyl-3,6-diphenylbicyclo [3.2.0] hepta-3,6-dien dar.
Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions richtig bei 272 m/e. Auch 22 geht unter den Bedingungen der Aufnahme des Massenspektrums offensichtlich eine [2+2] Cycloreversion ein und spaltet eine Methylgruppe unter Bildung des von 19 abgeleiteten Tropyliumions ab, wie der intensive Peak bei 257 m/e beweist.

Im IR-Spektrum treten oberhalb 3000 cm^{-1} die Banden olefinischer und aromatischen C-H Schwingungen auf. Der Phenylsubstituent kann aus den charakteristischen Schwingungen bei 1600 und 1495 cm^{-1} identifiziert werden. Die geminalen Methylgruppen zeigen das intensive Signal der asymmetrischen C-H Deformationsschwingung bei 1450 cm^{-1} sowie das nur schwach ausgeprägte Dublett der symmetrischen Deformationsschwingung bei 1385 und 1360 cm^{-1}.
Das Absorptionsmaximum des UV-Spektrums liegt bei 242 nm (ε = 9000). Sowohl die Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen als auch die verminderte Intensität deuten auf eine Störung in der Planarität des Chromophors hin.
Das ^{1}H-NMR Spektrum ist klar gegliedert. Neben dem Multiplett der aromatischen Protonen zeigt das Spektrum die Singuletts zweier olefinischer sowie die stark verbreiterten Signale zweier Brückenkopfprotonen. Es ist bekannt[7], daß keine Kopplung der Cyclobuten- mit den Brückenkopfprotonen der Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-diene auftritt. Die geminalen Methylgruppen sind magnetisch fast äquivalent. Der geringfügige Unterschied in ihrer Resonanzfrequenz dürfte auf den benachbarten Phenylsubstituenten zurückzuführen sein.

22

A.4.3. Bestrahlung von 1,4-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (19) bei 300nm

Mit der Bestrahlung von 19 mit Licht der 'sunlight phosphor'Lampen sollten die nachstehenden Fragen beantwortet werden:

a) ist die Reaktion 9 ⟶ 19 reversibel,

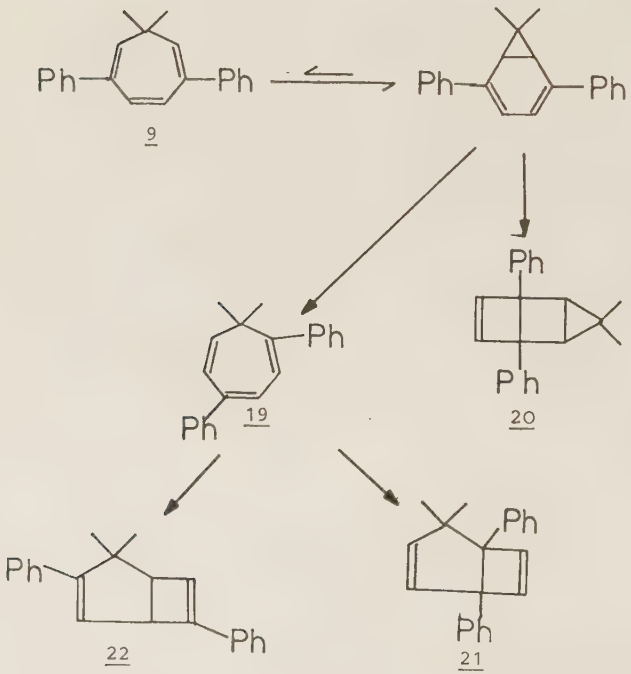
b) ist 20 ein Primärprodukt von 9,

c) sind 21 und 22 Sekundärprodukte von 9 ?

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufes durch HPLC zeigte

nur die Zunahme von 21 und 22, nicht aber ein Auftreten von 9 oder 20.
Schema 6 faßt den Ablauf der Bestrahlung von 9 zusammen.

Schema 6:



A.4.4. Untersuchung des reaktiven Zustands

Eine Photoreaktion kann grundsätzlich aus dem Singulett- oder dem Triplettzustand ablaufen. Da die elektronische Anregung unter Spinerhaltung erfolgt, wird zunächst ein angeregter Singulettzustand erreicht, aus dem neben anderen Wegen der Desaktivierung ein Übergang ins Triplett möglich ist. Unterschiede im Energiegehalt, der Konformation und insbesondere der Lebensdauer beider Zustände geben Anlaß zu verschiedenen Produkten. Der Nachweis des reaktiven Zustand erfolgt in vielen Fällen auf zwei Wegen, durch Sensibilisieren oder Quenchen (Löschen) des Tripletts. Bei der Sensibilisierung wird das Licht von einer photochemisch inerten Substanz absorbiert, die dann möglichst quantitativ ins Triplett übergeht. Liegt der Energiegehalt des Sensibilisator-Tripletts über dem des Substrats, kann eine Energieübertragung erfolgen.
Der Vorgang des Quenchens ist mit dem des Sensibilisierens im Prinzip identisch. Ein Quencher, dessen Triplettenergie unter der des Substrats liegt, übernimmt dessen Energie und desaktiviert das Substrat. Wenn diese beiden Verfahren den Reaktionsverlauf beeinflussen, so ist ein Triplettzustand an der Reaktion beteiligt, findet keine Beeinflussung statt, kann als reaktiver Zustand das Singulett angenommen werden.
9 wurde in Gegenwart von Benzophenon und Michler's Keton (4,4'-Dimethylaminobenzophenon) mit Licht der 'black light phosphor'Lampen bestrahlt und die Abnahme von 9 im Vergleich zu einer nichtsensibilisierten Probe gleicher Konzentration verfolgt. Da Benzophenon im Bereich um 360 nm nur sehr schwach absorbiert, konnte die Absorption von 9 erst bei einem großen Überschuß Benzophenon unterdrückt werden. Die Abnahme von 9 war dabei der Konzentration an Benzophenon umgekehrt proportional.
Die Verwendung eines fünfzigfachen molaren Überschusses von Michler's Keton unterdrückte jede von 9 ausgehende Photoreaktion völlig. Dagegen zeigte ein 5000facher molarer Überschuß von Penta-1,3-dien als Quencher keinen Ein-

fluß auf die Abnahme von 9.Die von 9 ausgehende Umlagerung zu 19 und 20 muß daher als Singulettreaktion interpretiert werden.

A.4.5. Bestimmung der Quantenausbeuten

Die Quantenausbeute ist als

$$\phi = \frac{\text{Molzahl Produkt}}{\text{Mol absorbiertes Licht}} = \frac{k_{(r)}}{k_{(d)}}$$

definiert.

$k_{(r)}$ = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion;

$k_{(d)}$ = Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller den photoreaktiven Zustand desaktivierender Schritte.)

Um ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Umlagerung 9 → 19 zu erhalten,wurde die Quantenausbeute der Umlagerung bei der Wellenlänge 355 nm bestimmt.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde eine Meßanordnung nach Amrein[68] benutzt.Aus dem Spektrum einer HBO 200 Hg-Höchstdrucklampe (Osram) wurde die gewünschte Wellenlänge mittels eines Hochintensitätsgitter-Monochromators selektiert,die spektrale Verteilung des in die Probe eingestrahlten Lichts konnte durch Wahl geeigneter Spalte unter 20 nm gedrückt werden.Die Menge des absorbierten Lichts wurde nach einem ' Zwei-Strahlverfahren'durch Integration einer Differenzspannung gemessen.Ein Teil des Lichts wurde von einer Quarzplatte[70] auf eine Referenzzelle mit Rhodamin-B Lösung gelenkt,das mit hoher Quantenausbeute fluoresziert.Diese von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts weitgehend unabhängige Fluoreszenz wird von einem Photohalbleiter in eine elektrische Spannung umgewandelt.Eine gleichartige Anordnung aus einer Rhodamin-B lösung und Photohalbleiter befindet sich hinter der Probenzelle und registriert den Betrag nicht absorbierten Lichts.Die Meßanordnung wird mit reinem Lösungsmittel im Probenraum so abgeglichen,daß der nachgeschaltete Differenzverstärker bei höchster Leistung nur eine schwach positive Vorspannung aufweist(Zählrate des Integrators $< 1\ sec^{-1}$).
Die Eichung der Meßanordnung erfolgte mittels eines Ferri-

oxalat-Aktinometers[69]. vor und nach jeder Meßreihe zur Bestimmung der Quantenausbeute. Aus der bekannten Quantenausbeute des Ferrioxalat-Aktinometers und dem Verhältnis der Zählraten des Integrators bei der Bestrahlung des Aktinometers und der Probe konnte die von der Probe absorbierte Lichtmenge ermittelt werden[69]. Die Abnahme des Edukts sowie die Zunahme des Produkts wurden durch HPLC gemessen. Die absoluten Mengen wurden rechnerisch aus mehreren Einspritzungen durch Höhenvergleich der Peaks mit einer nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Ausgleichsgeraden bestimmt. Division der Substanzmenge durch die Menge des absorbierten Lichts ergab die Quantenausbeute der Reaktion.

A.4.5.1. Bestimmung der Quantenausbeute der Bestrahlung von (9) bei 355 nm

Als Mittelwert aus drei Messungen erhielt man für die Zunahme von 19 bei der Bestrahlung von 9 in THF mit Licht der Wellenlänge 355 nm $\Phi_{19} = 0{,}21$.

Da 20 unter diesen Bedingungen nicht detektiert werden konnte, wurde eine Quantenausbeute aus der Produktverteilung in der präparativen Bestrahlung zu $\Phi_{20} < 0{,}03$ abgeschätzt.

A.4.6. Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethyl-cycloheptatrien (18)

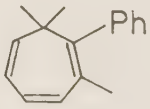
Um möglichst ausschließlich das Norcaradien-Valenztautomere anzuregen, wurde 18 zunächst mit Licht der 'black light phosphor'-Lampen bestrahlt. Nach dem Vergleich des Norcaradien-Chromophors von 18 mit dem des 1-Phenyl-cyclohexa-1,3-dien, dessen Absorptionsmaximum bei 303 nm liegt,[24] stellte die spektrale Verteilung der Lichtquelle also sicher, daß in den langwelligen Teil dieser Absorption eingestrahlt wurde.

18

Der Verlauf der präparativen Bestrahlung von 18 wurde mit Hilfe der HPLC verfolgt. Dabei konnte gezeigt werden, daß bis zu einem Umsatz von etwa 40% nur zwei Produkte im Verhältnis von 3 : 2 gebildet wurden.

A.4.6.1. 1-Phenyl-2,7,7-trimethylcycloheptatrien (23)

23 konnte aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur des 1-Phenyl-2,7,7-trimethylCHT zugeordnet werden, daß aus der Norcaradienform von 18 durch eine [1.5]sigmatrope Verschiebung von C-7 in Richtung des Phenylsubstituenten entsteht (s. Schema 7).
Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei 210 m/e und damit Isomerie zu 18. Basispeak ist wie bei den anderen CHTen das durch Abspaltung einer Methylgruppe entstandene Tropyliumion.

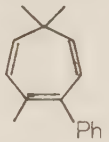


23

Im ^{1}H-NMR Spektum ist das Singulett der vinylischen und das der geminalen Methylgruppen jeweils um 0,2 ppm im Vergleich zum Edukt 18 zu höherem Feld verschoben.Betrag und Richtung dieser Verschiebung entsprechen dem für 19 bei der Umlagerung 9 ⟷ 19 gefundenen Wert von 0,17 ppm. Diese Verschiebung kann aus dem anisotropen Effekt der Phenylgruppe erklärt werden.Durch die sterische Wechselwirkung mit den benachbarten Methylgruppen wird der Phenylsubstituent aus aus der Ebene des CHTs herausgedrängt. Diese Verdrillung und die daraus folgende verminderte Konjugation zwischen dem Trien und dem Phenylrest wird durch das UV-Spektrum gestützt.
Das Signal des Protons an C-3 wird,im Vergleich zu 18, ebenfalls zu höherem Feld verschoben .Die daraus folgende Überlappung mit dem Signal des Protons an C-5 schließt eine Interpretation der Kopplungskonstanten aus.
Die aus den Signalen der in 4- bzw. 6-Position gebundenen Wasserstoffatome gemessenen Kopplungskonstanten von 10 und 8 Hz entsprechen den gewöhnlich beobachteten Werten einer 5,6 bzw 3,4-Kopplung.
Im IR-Spektrum von 23 treten oberhalb 3000 cm^{-1} die Banden olefinischer und aromatischer C-H Schwingungen auf. Der Phenylsubstituent kann aus den Bandeh bei 1600 und 1495 cm^{-1} identifiziert werden.Die Methylgruppen werden durch die asymmetrische Deformationsschwingung bei 1450, die geminale Anordnung zweier Methylgruppen aus dem Dublett der symmetrischen Deformationsschwingung bei 1375 und 1360 cm^{-1} erkannt.
Das UV-Spektrum demonstriert wie das ^{1}H-NMR die gestörte Koplanarität des CHT- und des Phenylchromophors.Neben der intensiven Endabsorption bei 206 nm (ε = 10500), die etwa dem Toluol entspricht (λ = 206 nm, ε = 7000),[71] zeigt das Spektrum ein langwelliges,wenig intensives Maximum bei 279 nm (ε = 1700).

A.4.6.2. 3-Phenyl-4,7,7-trimethylcycloheptatrien(24)

24 wurde durch seine spektroskopischen Daten als 3-Phenyl-4,7,7-trimethylCHT identifiziert.Es entsteht durch eine [1.5]sigmatrope Verschiebung des C-7 Atoms aus der Norcaradienform von 18.



24

Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei 210 m/e. Basispeak ist wie bei den anderen untersuchten CHTen das durch Abspaltung einer Methylgruppe entstandene Tropyliumkation mit 195 m/e.
Im IR-Spektrum treten oberhalb 3000 cm^{-1} die Banden aromatischer und olefinischer C-H Schwingungen auf.Der Phenylsubstituent kann aus den für aromatische Systeme typischen Banden bei 1600 und 1490 cm^{-1} identifiziert werden.Die geminalen Methylgruppen sind durch das Dublett der symmetrischen Deformationsschwingung bei 1375 und1350 cm^{-1} erkennbar.
Im ^{1}H-NMR Spektrum erscheinen neben dem Multiplett der aromatischen Protonen das verbreiterte Singulett einer vinylischen und das scharfe Singulett der geminalen Methylgruppen.Das Signal der vinylischen Methylgruppe ist gegenüber 18 um 0,1 ppm zu tieferem Feld verschoben.Die olefinischen Protonen treten in den für die 1 und 6 bzw. 2 und 5 Position typischen Bereichen in einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 in Resonanz.Zwischen 6,2 und 6,7 ppm,dem für Protonen in 3 und 4 Position typischen Bereich,treten keine Signale auf.Dies läßt den Rückschluß auf eine Besetzung der 3 und 4 Position mit der Phenyl- und der Methylgruppe zu. Die Signale der Protonen an C-2 und 5 überlagern sich

zu einem verbreiterten **Dublett** mit einer Kopplungskonstanten von 10 Hz. Die um 0,06 ppm gegeneinander verschobenen Signale der Protonen an C-1 und 6 bilden ein System aus vier Linien mit einer großen Kopplungskonstanten von 10 Hz und einer kleineren von 1,5 Hz.
Das UV-Spektrum zeigt ein intensives Maximum bei 253 nm (ε = 8300). Dies bedeutet im Vergleich zum niedriger substituierten 3-Phenyl-cycloheptatrien[46] eine Verringerung der Intensität und eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen. Dies kann, setzt man für 24 die an anderen CHTen nachgewiesene 'boat'-Konformation voraus[72], aus einer sterischen Wechselwirkung der Substituenten erklärt werden. Das Spektrum von 24 zeigt Ähnlichkeit mit dem des 1-Phenyl-2-methylcyclohexen[47].

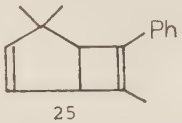
A.4.7 Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethyl-cycloheptatrien (18) bei 300 nm

Die Bestrahlung von 18 in THF mit Licht der 'sunlight phosphor'-Lampen führte neben 23 und 24 zu einem weiteren, in Hexan zu zwei weiteren Reaktionsprodukten 25 und 27. Dies ist der einzige Fall, in dem bei den Photoreaktionen der hier untersuchten CHTe eine Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet werden konnte.

A.4.7.1. 2,2,6-Trimethyl-7-phenylbicyclo-[3.2.0] hepta-3,6-dien (25)

25, das in beiden Lösungsmittel entstand, konnte durch seine spektroskopischen Daten als 2,2,6-Trimethyl-7-phenylbicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien identifiziert werden.
Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions bei 210 m/e. Basispeak ist wie bei den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dienen das durch [2+2] Cycloreversion und Abspaltung einer Methylgruppe entstande-

ne Tropyliumkation.
Im IR-Spektrum treten oberhalb 3000 cm^{-1} die Banden olefinischer und aromatischer C-H Schwingungen auf.Die Signale bei 1600 und1495 cm^{-1} identifizieren den aromatischen Substituenten,die Methyl- bzw. die geminalen Methylgruppen können aus den Banden bei 1450 sowie dem Dublett bei 1380 und 1365 cm^{-1} erkannt werden.

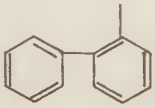


25

Das ^{1}H-NMR Spektrum schließt für 25 eine CHT-Struktur eindeutig aus.Neben dem Multiplett der aromatischen Protonen enthält das Spektrum die Signale zweier olefinischer und die stark verbreiterten Multipletts zweier Brückenkopfprotonen.Alle drei Methylgruppen treten bei unterschiedlicher Feldstärke in Resonanz.
Die un 0,4 ppm gegeneinander verschobenen Signale der olefinischen Protonen zeigen eine gemeinsame Kopplungskonstante von 6 Hz.Dies ist in Übereinstimmung mit den für Cyclopenten referierten Werten[43b)].Das bei tieferem Feld auftretende Dublett des Protons an C-4 zeigt ausserdem eine Feinaufspaltung von 1,5 Hz durch eine 'long-range'-Kopplung.Der Unterschied in der Verschiebung der Signale der geminalen Methylgruppen läßt sich aus dem Einfluß des phenylsubstituierten Cyclobutens erklären,dessen zusätzliche Abschirmung die endo-Methylgruppe zu höherem Feld verschiebt.Das UV-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Chromophor.Sowohl die Lage des Maximums als auch seine Intensität (λ_{max} = 253 nm, ε = 7250) entspricht den referierten Werten ähnlicher Verbindungen mit dem gleichen Chromophor[47)].

A.4.7.1. 2-Methyldiphenyl (26)

Die zweite,nur bei der Bestrahlung in Hexan entstandene Verbindung konnte durch ihre spektroskopischen Daten und deren Vergleich mit bekannten Werten als 2-Methyldiphenyl 26 identifiziert werden.
Das Massenspektrum zeigt den Peak des Molekülions als Basispeak bei 168 m/e sowie einen intensiven M-1 Peak bei 167 m/e.
Aus dem IR-Spektum kann lediglich der Aromat mit Sicherheit zugeordnet werden(3060,3020,1600 und1485 cm^{-1}).



26

Das ^{1}H-NMR Spektrum erweist sich als leicht interpretierbar.Neben zwei wenig aufgespaltenen Signalen aromatischer Protonen (7,23;7,12 ppm) im Verhältnis 5:4 erscheint nur ein Singulett von drei Protonen bei 2,23 ppm.
Alle spektalen Daten sind in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen einer authentischen Probe[48].

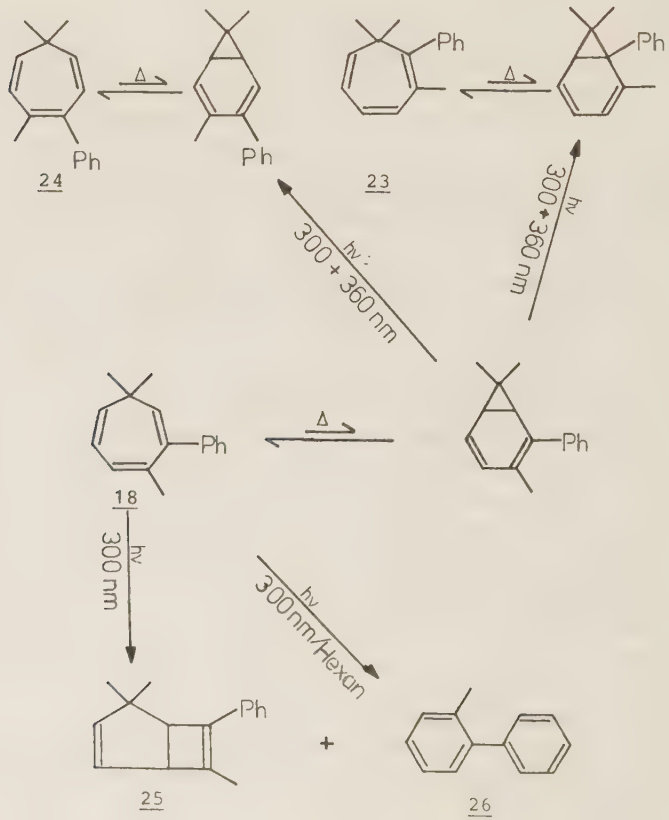
A.4.8. Untersuchung des reaktiven Zustands

Analog zu den Untersuchungen von 9 (S.33) wurde 18 in einer 10^{-2}m und einer 0,5m Lösung von Benzophenon mit Licht der 'black light phosphor' Lampen bestrahlt.Während in Gegenwart von Benzophenon die Konzentration von 18 um weniger als zwei Prozent abnahm,sank sie in einer gleichbehandelten Lösung ohne Sensibilisator um 12%.
Ebenso blieb in Gegenwart von Michler's Keton jede Reaktion aus.
Die Bestrahlung von 18 in Gegenwart von Piperylen zeigte keinen Einfluss auf die Umlagerung.
Für die von 18 ausgehenden Reaktionen kann daher als photochemisch reaktiver Zustand nur das Singulett in Betracht gezogen werden.

A.4.9. Bestimmung der Quantenausbeuten

Die Bestimmung der Quantenausbeuten für die von 18 ausgehende Reaktionsfolge erfolgte analog zu der Untersuchung von 9 (S. 34) bei einer Wellenlänge von 335 nm. Für das Verschwinden von 18 wurde als Mittelwert aus drei Meßreihen ein Wert von ϕ_{18} = 0,36 bestimmt, für die Zunahme von 23 und 24 ergaben sich ϕ_{23} = 0,24 und ϕ_{24} = 0,07.

Schema 7



A.4.10. Messung der isosbestischen Punkte [73]

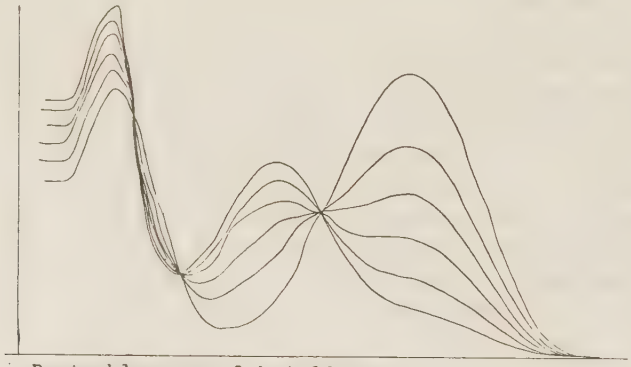
Aus der Auftragung der im Verlauf einer Reaktion gemessenen Absorptionsspektren in Funktion der Zeit lassen sich Informationen über die Kinetik einer Reaktion gewinnen.

Schneiden sich alle im Verlauf einer Reaktion aufgenommenen Absorptionskurven in einem oder mehreren 'isosbestischen' Punkten, kann dies ein Hinweis auf eine unimolekulare Reaktion A → B sein. Isosbestische Punkte treten auch bei Parallelreaktionen gleicher Ordnung auf.
Einen eindeutigen Hinweis auf eine Reaktion A → B erhält man aus der Auftragung der im Verlauf der Reaktion gemessenen Extinktionswerte bei einer Wellenlänge gegen die bei einer zweiten Wellenlänge gemessenen Extinktionswerte (E-E Diagramme). Im Falle einer einheitlichen Reaktion ergeben die Meßwerte eine Gerade. Eine genauere Darstellung ist möglich, wenn statt der Extinktionen selbst ihre Differenzen bei zwei Wellenlängen gegeneinander aufgetragen werden (E-D Diagramme). Ist der Verlauf der Reaktion nicht einheitlich, ergeben sich Abweichungen von der Linearität.

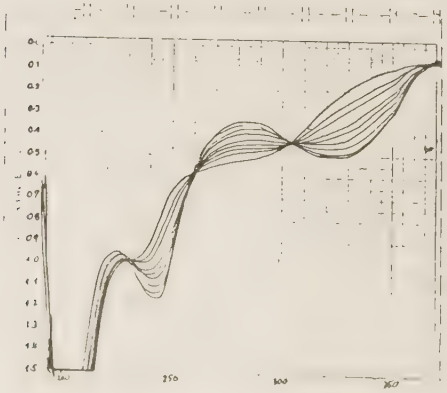
A.4.10.1. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (9)

Die Bestrahlung einer $5{,}76 \times 10^{-5}$ M Lösung von 9 in THF bei 360 nm mittels einer HBO-200 Lampe und eines Bausch und Lomb Hochintensitäts-Gittermonochromators ergab bei Bestrahlungszeiten von je einer Sekunde deutliche Veränderungen in den Absorptionsspektren der Probe. Insbesondere das langwellige Maximum von 9 nahm stark ab. Im Verlauf von sechs Messungen bildeten sich drei isosbestische Punkte bei 327,270 und 252 nm heraus und belegten damit die bei dieser Wellenlänge einheitliche Reaktion 9 → 19. Wie schon aus den präparativen Bestrahlungen zu ersehen war, ist die Bildung von 20 bei langwelliger Bestrahlung unbedeutend. Überhaupt dürfte das Auftreten von 20 bei der Bestrahlung von 9 mit 'black light phosphor' Lampen der relativ großen Spektralbreite dieser Lampen zuzuschreiben sein.

Auch die Bestrahlung von 9 mit Licht der Wellenlänge 335 nm zeigte in den ersten sechs Messungen (t=3sec) nur eine geringe Abweichung von den zuvor gemessenen isosbestischen Punkten,die auf das verstärkte Auftreten von 20 zurückgeführt werden kann.Eine Verlängerung der Bestrahlungszeiten auf zehn,dann auf zwanzig Sekunden erbrachte eine deutliche Abweichung der nun gemessenen Absorbtionsspektren,die auf die Bildung der Sekundärprodukte 21 und 22 zurückzuführen ist.



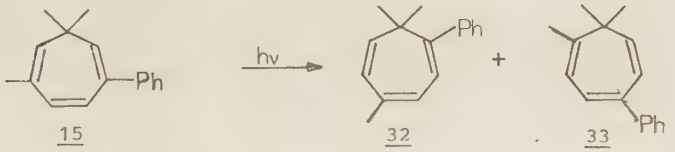
Bestrahlung von 9 bei 360 nm



Bestrahlung von 15 bei 360 nm

A.4.10.2. 2-Phenyl-5,7,7-trimethylcycloheptatrien (15)

Bestrahlung von 15 in THF mit Licht der Wellenlänge 360 nm resultierte in einer nur geringfügigen Abweichung der Schnittpunkte der Spektren bei 303,261-257 und241-237 nm. Daraus läßt sich die Folgerung ableiten,daß die Reaktion weitgehend einheitlich verläuft.In Extrapolation der bekannten Daten läßt sich eine Umlagerung von 15 wie angegeben ableiten.



15 32 33

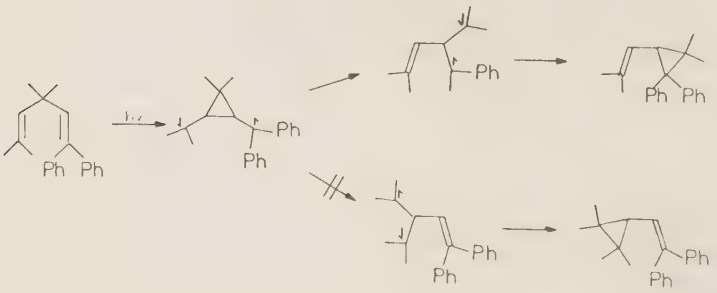
Die Extinktionswerte der aufgezeichneten Spektren im Verlauf der Bestrahlung lassen Rückschlüsse auf die Regioselektivität des 'walk'-Mechanismus zu.Auffallend ist die starke Abnahme der Absorption im langwelligen Bereich, der nur eine geringfügige Zunahme im Bereich um 280 nm gegenübersteht.Vergleicht man 32 und 33 mit 23 und 24,so sollte die überwiegende Umlagerung zu 33 zu einer geringen Abweichung der im Verlauf der Reaktion aufgenommenen Spektren im langwelligen Bereich führen,,da der Chromophor im wesentlichen erhalten bleibt.Anders ist es im Fall einer bevorzugten Umlagerung zu 32.Hier wird,wie unter A.4.1.1. und A.4.6.1. erläutert,eine Verdrillung des Phenylsubstituenten und des Trienchromophors erfolgen.Damit sollte eine merkliche Abnahme der Absorption und eine Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen erfolgen.
Dies entspricht auch den Meßwerten.Die Annahme,daß 15 analog zu 18 einen 'walk'-Mechanismus bevorzugt in Richtung des Phenylsubstituenten eingeht,erscheint gerechtfertigt.

A.5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

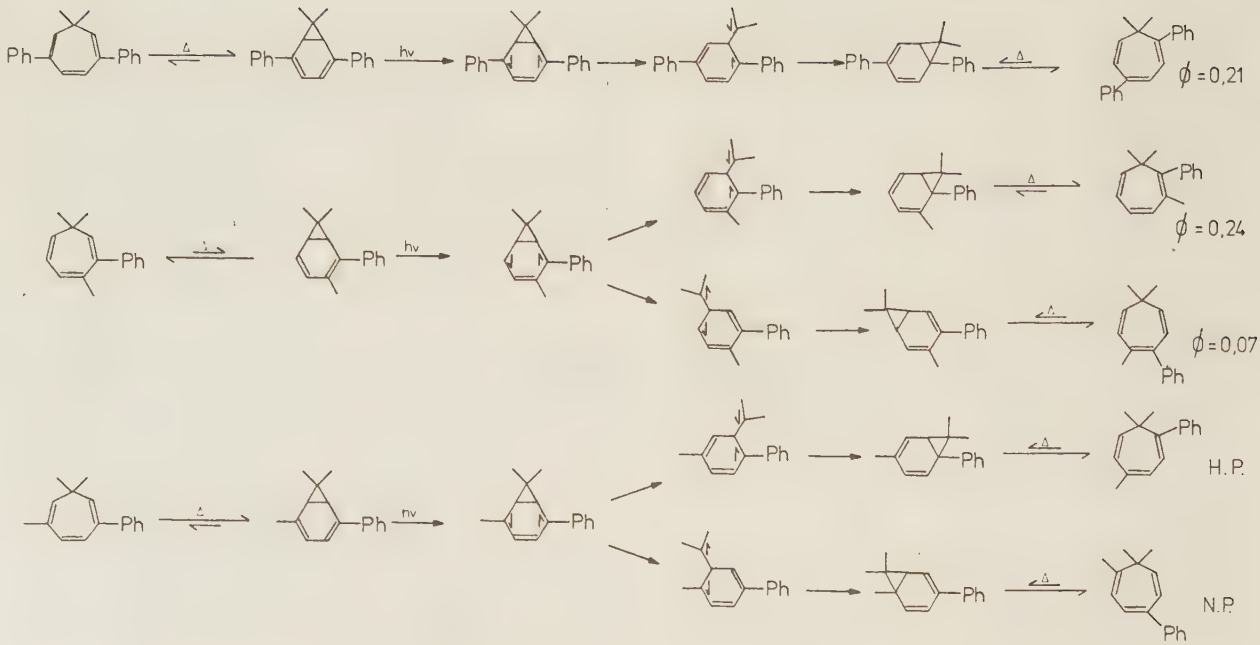
A.5.1. 'walk'-Umlagerungen

Im valenztautomeren Gleichgewicht der CHTe wird eine ausgeprägte Photochemie des Norcaradien-Tautomeren beobachtet,wenn dieses gezielt angeregt werden kann.
Die Norcaradien-Photochemie zeichnet sich durch einen 'walk'-Mechanismus aus.Dieser verläuft nicht nur in CHTen mit bevorzugter Norcaradien-,sondern auch in solchen mit einem energetisch günstigeren Tropylidengrundzustand mit hohen Quantenausbeuten ab.

Der reaktive Zustand der angeregten Spezies muß nach den vorliegenden Ergebnissen als Singulett formuliert werden. Die Regioselektivität der Umlagerung läßt sich aus der Untersuchung von 18 und der analytischen Bestrahlung von 15 ableiten.Der wandernde Rest bewegt sich in Richtung auf das stärker stabilisierte Zentrum. (s.S. 47).
Eine entsprechende Regioselektivität wird bei der Di-π-Methan-Umlagerung gefunden[74].So erhält man bei der Bestrahlung von 1,1-Diphenyl-3,3,5-trimethylhexa-1,4-dien bei der direkten Bestrahlung ausschließlich 1,1-Diphenyl-2-(1-isobutenyl)-3,3-dimethylcyclopropan.

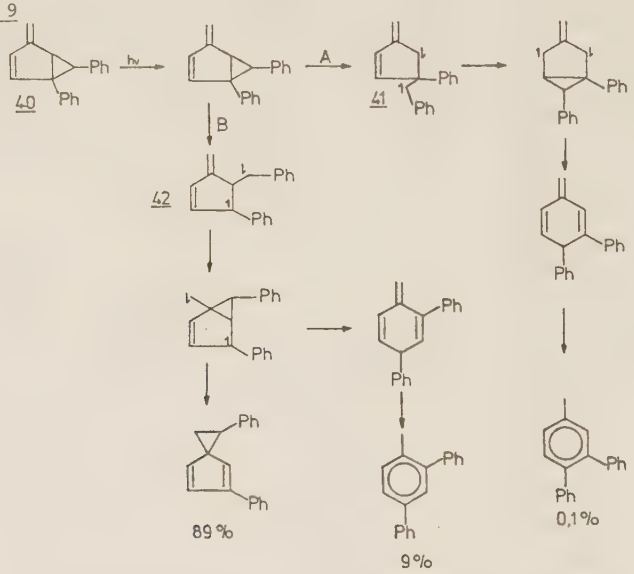


Schema 8



Ein Reaktionsmechanismus für die Norcaradien-Norcaradien Umlagerung kann in Analogie zum 'walk'-Mechanismus der Homofulvene formuliert werden. Diese Umlagerung verläuft ebenfalls mit hohen Quantenausbeuten aus dem angeregten Singulettzustand[75].

Schema 9



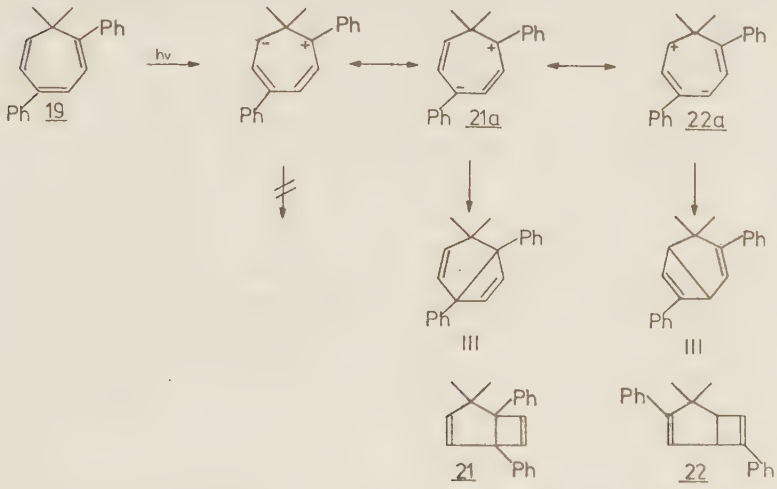
Die Umlagerung des Homofulvens 40 zeigt eine noch ausgeprägtere Regioselektivität der Umlagerung im Primärschritt als bei den CHTen zu beobachten ist, da die Unterschiede in der Stabilisierung der beiden möglichen Übergangszustände 41 und 42 größer ist als bei den Norcaradienen und so das Prinzip des 'steepest descent' stärker in den Vordergrund tritt.

Für die Stereochemie der Umlagerung wird Inversion am wandernden Zentrum postuliert.[15] Dies ist für die Umlagerung von 34 (s.S.3) und die mit Benzophenon sensibilisierte Umlagerung optisch aktiver CHTe nachgewiesen[18]. Der 'walk' Prozess der Homofulvene verläuft unter Retention, jedoch wurde in dieser Umlagerung bisher keine Unterscheidung zwischen doppelter Inversion oder doppelter Retention getroffen.

A.5.2. Elektrocyclische Reaktionen

Neben der 'walk'-Umlagerung,die aus der Norcaradienform eines CHTs erfolgt,gehen diese photochemisch disrotatorisch erlaubte elektrocyclische Reaktionen zu Cyclobutenderivaten ein.Sie erfolgen in der Regel aus der Tropylidenform zu Bicyclo [3.2.0] hepta-2,6-dienen.
Die in dieser Arbeit gefundenen Umlagerungen 19 → 21 und 22 sowie 18 → 25 entsprechen in ihrer Regioselektivität den von Brember und Gorman[7] empirisch abgeleiteten Regeln.

Schema 10

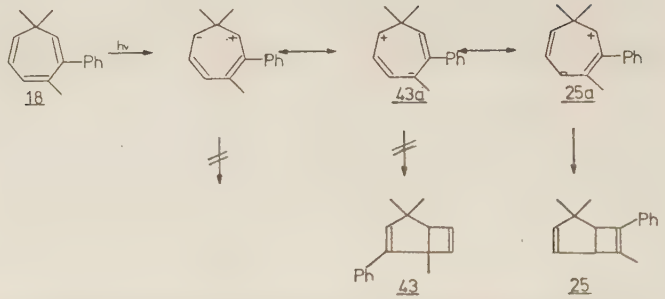


Aus der Annahme einer dipolaren Grenzstruktur für den angeregten Zustand von 19 kann abgeleitet werden,daß 21a einen größeren Beitrag zur Ladungsverteilung darstellt als 22a.Dies entspricht der Produktverteilung von 3:5 für das Verhältnis von 21 : 22. (s.S. 81).

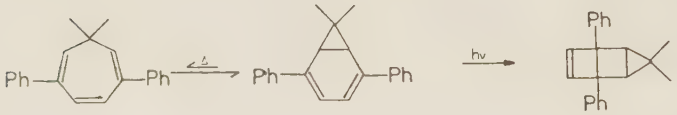
Eine entsprechende Darstellung ist für die Cyclisierung von 18 bei der Bestrahlung mit Licht der 'sunlight phosphor'-Lampen möglich.Hier konnte nur das Entstehen von

25, nicht aber von 43 nachgewiesen werden.

Schema 11



Die wohl ungewöhnlichste elektrocyclische Reaktion erfolgt aus der Norcaradienform von 9 zu 20.

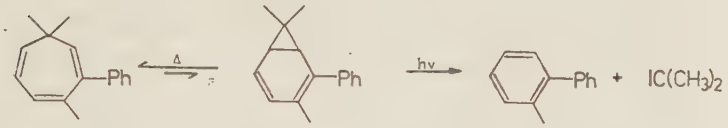


Der photochemisch disrotatorisch erlaubte Ringschluß von Butadienderivaten zu substituierten Cyclobutenen ist, ebenso wie die Rückreaktion, an zahlreichen Beispielen dokumentiert[1;65], wurde aber an CHTen bisher nicht beschrieben.

A.5.3. Carbenabspaltung

Die Abspaltung eines Carbens stellt die Umkehrung einer der verbreitetsten Synthesemöglichkeiten von CHTen dar[1].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Photolysen zeigte nur 18 eine Carbenabspaltung,wenn in unpolaren Lösungsmitteln mit Licht der 'sunlight phosphor'-Lampen bestrahlt wurde.



Da der Wechsel von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel zu einer bathochromen Verschiebung im UV-Spektrum führt,reicht die durch das polare Lösungsmittel herbeigeführte Stabilisierung aus,eine Carbenabspaltung zu verhindern.

B. Experimenteller Teil

B.1. Geräte und Bedingungen

1) ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten A 60 D sowie T 60 der Fa. Varian aufgenommen. Die Aufzeichnung der 90 MHz-Spekten erfolgte an einem HFX-90 der Fa. Bruker.
Als Lösungsmittel diente Deuterochloroform mit TMS als innerem Standard. Die chemische Verschiebung ist auf der δ-Skala (TMS = 0) angegeben.

^{13}C-NMR-Spektren wurden voll entkoppelt an einem Fourier-Gerät WH-90 der Fa. Bruker aufgezeichnet. Die Abkürzungen bedeuten: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

2) IR-Spektren zeichnete man an einem Gitterspektrometer '257' der Fa. Perkin-Ellmer in 0,1 mm NaCl-Zellen auf. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen CCl_4 benutzt. Die Zuordnung der Banden ist: s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter, br = breit.

3) UV-Spektren wurden mit Hilfe eines 'Cary 17' der Fa. Varian in 1 cm Quarzzellen aufgenommen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Cyclohexan. Angegeben wird das Absorptionsmaximum (λ in nm) sowie der Extinktionskoeffizient und sein Logarithmus.

4) Transmissions- bzw. Extinktionswerte bei fester Wellenlänge wurden mit einem Spektrophotometer der Fa. Hitachi bestimmt.

5) Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde eine HBO 200 Lampe der Fa. Osram, ein Monochromator der Fa. Bausch und Lomb verwandt.

6) Massenspektren wurden an einem MAT-CH 5 der Fa. Varian bestimmt.

7) Schmelzpunkte ermittelte man an einer Apparatur nach Tottoli der Glasapparatefabrik Flawil. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

8) Brechungsindices wurden an einem Refraktometer 'Opton' der Fa. Zeiss gemessen.

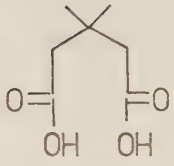
9) Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium I.Beetz in 6840 Kronach aus.

10) Photolysen wurden in einem 'Rayonett Photochemical Reaktor'- RPR 100 der Fa. The Southern New England Ultraviolett Company durchgeführt. Als Lichtquellen dienten jeweils 16 Lampen des Typs RPR 3000 Å 'sunlight' und RPR 3600 Å 'black phosphor'.

11) Für die HPLC stand ein ALC-100 der Fa. Waters Ass. Inc. mit einem U6K Injektor zur Verfügung. Als Detektor diente ein UV-III Monitor der Fa. LDC. Ein Teil der analytischen sowie sämtliche Messungen zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurden mit Hilfe eines Integrators 308 der Fa. LDC ausgewertet.

B.2. Synthesen

B.2.1. 3,3-Dimethylglutarsäure (1) [26]



1

In einem 4-Liter Dreihalskolben löste man 218g (5,45 mol) Natriumhydroxid in 300 ml Wasser ,kühlte die Lösung auf Raumtemperatur und gab 1,25 kg Eis hinzu.In diese Lösung leitete man ca. 160 g (2,27 mol) Chlor ein.Zu dieser frisch dargestellten Lösung von Natriumhypochlorid tropfte man innerhalb einer Stunde eine filtrierte Lösung von 70g (0,5 mol) 5,5-Dimethylcyclohexandion-1,3 und 65g (1,16 mol) Kaliumhydroxid in 325 ml Wasser und rührte über Nacht.Überschüssiges Hypochlorid wurde mit 50g (0,4 mol) Natriumsulfit reduziert und die Lösung durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf pH 4 gebracht. Nach Einengen des Volumens auf etwa die Hälfte wurde die Lösung viermal mit je 200 ml Ether extrahiert,die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und der Ether mit einem Rotationsverdampfer abgezogen.Den noch feuchten Rückstand trocknete man im Vakuum.

Ausbeute: 66,2g = 0,415 mol = 83% d.Th.
Fp.: 102°C (100 - 102°C)

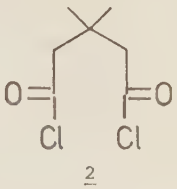
^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signalform	Zuordnung
10,4	2	s	COOH
2,47	4	s	2;4
1,17	6	s	Methyl

IR $^+$: 3600-2300 s(br);2970m;2930m;2880m(sh);1685s; 1480m;1450s;1400s;1375m;1310m;1295m;1255s;1190s; 1165m(sh);1135m;975m;930s;890m(sh);815m;700s;

$^+$: zwischen NaCl-Platten

B.2.2. 3,3-Dimethylglutarsäuredichlorid (2)[27;29]



2

In einem 1-Liter Einhalskolben gab man zu 16g (0,1 mol) 3,3-Dimethylglutarsäure 1 43g (0,2 mol) Phosphorpentachlorid.Nach Aufsetzen des Rückflußkühlers wurde vorsichtig erwärmt,bis die Reaktion eintrat und das Gemisch unter starker Erwärmung und HCl-Entwicklung flüssig wurde.Es wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt,flüchtige Anteile im Wasserstrahlvakuum abdestilliert und der Rückstand in einen 100 ml Kolben überführt.Fraktionierte Destillation unter Vakuum ergab das Säurechlorid neben wenig Anhydrid als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 15,94g = 81 mmol = 81%d.Th.
Kp.: 57 - 58°C /1 Torr (74-76°C/2 Torr)
n_D^{21} = 1,4670

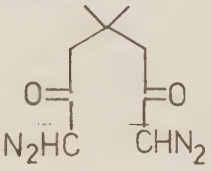
^{1}H-NMR:

δ/ ppm	Anzahl	Signalform	Zuordnung
3,00	4	s	2;4
1,17	6	s	Methyl

IR$^+$: 2970m;2950m(sh);2880m(sh);1790s(br);1460m(br); 1395m;1370m;1335m;1200m(br);1050w(sh);990s;960m; 900m(br);865w(sh);790w;720s;

$^+$: zwischen NaCl-Platten

B.2.3. 1,7-Bisdiazo-4,4-dimethylheptan-2,6-dion (3) [28;50]



3

Zu 500 ml einer ca. einprozentigen Lösung von Diazomethan[50] in Ether tropfte man bei -10°C 5,52g (0,028 mol) 3,3-Dimethylglutarsäuredichlorid in 50 ml Ether. Es wurde eine Stunde unter Kühlung gerührt, der Ether abdestilliert und der Rückstand chromatographiert (Säule: 25 x 4,5 cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2-0,063 mm, Laufmittel Hexan/Aceton 4:1). Die tiefgelbe Zone enthielt reines 3. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 3 als gelbes Öl.

Ausbeute: 3,96g = 19 mmol = 68% d.Th.

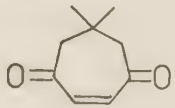
n_D^{20} : 1,5383

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
5,37	2	s	1;7
2,33	4	s	3;5
1,07	6	s	Methyl

IR: 3100m;2960m;2930m;2870m;2100s;1770w(br);1720w(br); 1640s;1465m;1390m(sh);1355m;1320m;1270w;1180w(sh); 1135m;1120m;1070m;

B.2.4. 6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,4-dion (7) [33;51]



7

In einem 1-Liter Dreihalskolben wurden 0,1g (0,38 mmol) Kupfer(II)acetonylacetat[51] in 300 ml absolutem, thiophenfreien Benzol gelöst und nach Spülen mit Argon zum Rückfluss erhitzt. Durch dem Rückflußkühler tropfte man innerhalb von zwei Stunden 1,8g (8,64 mmol) 3 in 200 ml Benzol zu und spülte mit 50 ml Benzol nach. Das Lösungsmittel wurde in einem Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand chromatographiert. (Säule: 30 x 4 cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2-0,063mm, Laufmittel Hexan/Essigester 4:1). Die hellgelbe Fraktion

enthielt 7,das aus Hexan kristallisiert wurde.

Ausbeute: 0,295g = 1,94 mmol = 22,4% d.Th.
Fp.: 54 - 55°C

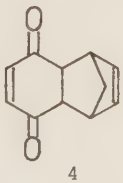
^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
6,47	2	s	2;3
2,78	4	s	5;7
1,10	6	s	Methyl

IR: 2960s;2940m(sh);2900m;2880m;1675s(br);1615m;1470m;
1460m(sh);1440m;1430w;1425w;1395m;1375m;1340m;
1325m(sh);1310m;1275m;1250m;1210m;1180m;1160w;
1110m;980m;960w;920w;905w;

B.2.5. Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dien-3,6-dion(4)[63]

Zu einer auf -10°C gekühlten Aufschlämmung von 54g (0,5 mol) sublimiertem p-Benzochinon in 100 ml Ethanol tropfte man unter intensivem Rühren 32,5g (0,5 mol) frisch monomerisiertes Cyclopentadien.Die Geschwindigkeit des Zutropfens wurde so geregelt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 0°C nicht überstieg.Das schwach gelbe Addukt begann sich noch während der Reaktion abzuscheiden.Nachdem das gesamte Cyclopentadien zugesetzt war,entfernte man die Kühlung und rührte weitere 15 Minuten.Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer kristallisierte man das quantitativ anfallende Addukt aus 150 ml Methanol um.



4

Ausbeute: 81,5g = 0,47 mol = 94,3% d.TH.

Fp.: 77 -77,5°C

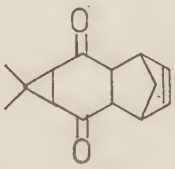
^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
6.50	2	s	4;5
6.05	2	t	9;10
3.35	2	m	1;8
3.20	2	m	2;7
1.50	2	d	11

$J_{1,10} = J_{8,9} = 2$ Hz; $J_{1,11} = J_{8,11} = 1,5$ Hz;

IR : 3060w;2990m;2960m;2940m;2860m;1760s;1600m;1375m; 1335m;1295m;1275s;1130s;1105m;1055s;990w;965w; 945w;915m;855s;

B.2.6. 5,5-Dimethyltetracyclo[7.7.0^{4,6}.0^{2,8}]dodec-10-en-3,7-dion(5) $^{34;52)}$



5

In einem 2-Liter Vierhalskolben mit Gaseinleitung,Blasenzähler,KPG-Rührer und Septum löste man unter Argon 18,0g (0,06 mol) Diphenylethylsulfoniumfluoroborat[15] in 600 ml absolutem Dimethoxyethan und 1,28 ml (0,063 mol) Methylenchlorid.Nachdem die Lösung im Methanol/Trockeneisbad auf ca. -70°C abgekühlt war,setzte man mit einer Spritze eine bei derselben Temperatur bereitete Lösung von 0,063 mol Diisopropyllithiumamid (hergestellt aus 6,72g (0,063 mol)Diisopropylamin in 30 ml DMÄ und 46,5 ml einer 1,36 M Lösung von Butyllithium in Ether) zu.Es trat innerhalb von zehn Minuten ein gelb-grüner Farbton auf.Nach vierzig Minuten setzte man 9.0g (0,06 mol) Methyljodid zu und rührte weitere zwei Stunden,in denen sich die Lösung entfärbte.Zusatz von 0,063 mol Diisopropyllithiumamid führte innerhalb weniger Minuten zu einem orange-roten Farbton.Man rührte eine weitere Stunde,um die Bildung des Ylids zu vervollständigen,bevor man 10.44g (0,06 mol) 4 in 100 ml DMÄ zugab.Gegen Ende des Zutropfens schlug der Farbton der Lösung nach Hellgrün

bis Blau um.Die Lösung wurde auf -30°C erwärmt,über Nacht bei derselben Temperatur gerührt und dann auf einen Liter Wasser gegossen.Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurde dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert,die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destilliert.Es verblieben 22,16g eines teilweise kristallinen Rückstandes,der in wenig Chloroform aufgenommen und chromatographiert wurde (Säule: 30 x 4,5 cm,Kieselgel 60 Merck,0,2-0,063 mm,Laufmittel Hexan). Mit der ersten Fraktion (500 ml) wurden 10,5g (96,1%) des eingesetzten Diphenylsulfids eluiert.Das Laufmittel wurde dann in 100 ml Portionen in Abstufungen von 10% auf Hexan/Ether 1:1 umgestellt.Mit einem Liter des Laufmittels eluierte man für die weitere Umsetzung hinreichend reines 5 . Eine analytische Probe wurde aus Hexan/Ether rekristallisiert.

Ausbeute: 9,3g = 0,043 mol = 71,1% d.Th.
Fp.: 138,5 - 139,5°C

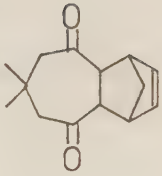
^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
6,16	2	t	10;11
3.53	2	m	1;9
2.93	2	m	2;8
2.02	2	s	4;6
1.43	3	s	exo-5-Methyl
1.38	2	m	12
1.32	3	s	endo-5-Methyl

$J_{1,11} = J_{9,10} = 2$ Hz

IR: 3060w;2990m;2960m;2930m;2860w;1680s;1380m;1330m; 1295m;1270s;1185w;1175w;1150w;1115m;1045m;945w; 930w;915m;850m;715m;

B.2.7. 5,5-Dimethyltricyclo[7.2.1.$0^{2,8}$]-dodec-10-en-3,7-dion (6) [34]



6

In einen 2-Liter Dreihalskolben mit Gaseinleitung,KPG-Rührer und Blasenzähler kondensierte man bei -50°C etwa 700 ml trockenes Ammoniak,setzte portionsweise 2,1g (0,3 mol) granuliertes Lithium hinzu und rührte fünfzehn Minuten,um alles Lithium zu lösen.Dann tropfte man unter intensivem Rühren 6,6g (30,6 mmol) 5 in 100 ml absolutem THF zu,rührte weitere zwei Stunden und oxidierte das überschüssige Lithium mit 40g (0,75 mol) Ammoniumchlorid. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand in 300 ml Wasser und 300 ml Ether aufgenommen,die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether nachgewaschen.Die vereinten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert.Es verblieben 6,7g eines schwach bräunlichen Rückstandes,der in wenig Chloroform aufgenommen und chromatographiert wurde. (Säule 30 x 4,5 cm,Kieselgel 60 Merck,0,2-0,063 mm,Laufmittel Hexan/Ether 1:1).Als einzige Fraktion erhielt man nach dem Einengen 6 in Form weißer Kristalle.

Ausbeute: 5,2g = 23,8 mmol = 77,8% d.Th.
Fp.: 97-98°C

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
6.17	2	t	10;11
3.30	2	m	2;8
3.17	2	m	1;9
2.33	2	d	4;6
2.17	2	d	4;6
1.40	2	m	12;
1.07	3	s	exo-5-Methyl
0.97	3	s	endo-5-Methyl

IR: 3050w;2980m;2960s;2920m;2860m;1700s;1690s;1640m;
1370m;1335m;1320m;1310m;1300m;1270m;1245m;1220m;
1200m;1160m;1140w;1115w;1080m;1050m;955w;855w;
850w;

B.2.8. 6,6-Dimethylcyclohept-2-en-1,3-dion (7) [34]

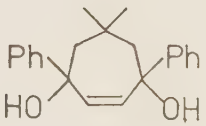
Eine gesättigte Lösung von 2,9g (13,3 mmol) 6 in Methylenchlorid wurde in 0,1 ml Portionen im Injektor eines präparativen Gaschromatographen (P-90,Varian) thermolysiert. Es wurden fünf Einspritzungen im Abstand von je dreissig Sekunden vorgenommen.
Säule: 6 m SE-30, 80 ml He/min; Ref.: 6 ml He/min
Temperaturen: Injektor / Säule / Detektor / Kollektor
240°C 190°C 220°C 200°C
7 wurde in einer mit etwas Glaswolle präparierten Nebelfalle kondensiert,mit Ether extrahiert und aus Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 1,225g = 8,05 mmol = 60,5% d.Th.

Das so erhaltene 7 war in allen Eigenschaften mit dem aus 3 gewonnenen identisch.

B.2.9. 2,5-Dihydroxy-2,5-diphenyl-7,7-dimethylcyclohept-3-en (8) [53], +

Eine Lösung von 1,1g (7,22 mmol) 7 wurde unter Argon in 100 ml absolutem THF aufgelöst und auf -50°C gekühlt.Dann tropfte man unter Rühren innerhalb von 15 Minuten 18,4 ml einer 0,87M (16 mmol) Lösung von Phenyllithium [39] in Ether hinzu.Die Lösung färbte sich schnell braun.Nachdem alles Phenyllithium zugesetzt war,wurde die Kühlung entfernt



8

+ IUPAC-Bezeichnung: 1,4-Dihydroxy-1,4-diphenyl-6,6-dimethylcyclohept-2-en

und weitere 30 Minuten gerührt.Die Lösung wurde dann auf 50 ml Eiswasser,das 5g (93 mmol) Ammoniumchlorid enthielt,gegossen,das Gemisch mit Kochsalz gesättigt und fünfmal mit je 50 ml THF extrahiert.Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der bräunliche Rückstand aus Chloroform rekristallisiert.

Ausbeute: 1,21g = 3,92 mmol = 54,3% d.Th.
Fp.: 163 - 165°C

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,60-7,10	10	m	Phenyl
5,86	2	s	3;4
2,23	2	s	Hydroxyl
2,06	4	s	1;6
1,30	3	s	exo-7-Methyl
0,40	3	s	endo-7-Methyl

Die Identität der Hydoxylprotonen wurde durch D_2O-Austausch nachgewiesen.

IR: 3680w(br);3580s;3600-3250w(br);3080w(sh);3060m; 3020m;2980w(sh);2960s;2920m(sh);2870m(sh);1600s; 1490s;1450s;1365m;1310w;1240w;1205w;1175m;1130w; 1075w;1050m;1035m;1010m;970m;800w;

MS:	308	290	193	185	161	120	105	91	77
	1%	21%	24%	29%	54%	25%	100%	28%	44%

Elementaranalyse:	ber.	gef.
C	81,78%	81,68%
H	7,84%	7,86%
O	10,38%	n. best.

B.2.10. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (9)[54]

1,5g (4,86 mmol) des Diols 8 wurden in 100 ml absolutem Pyridin gelöst und unter Argon auf -10°C gekühlt. Zu der intensiv gerührten Lösung tropfte man innerhalb von fünf Minuten 4,0 ml (56 mmol) von Leinöl destilliertes Thionylchlorid, rührte weitere zehn Minuten und erwärmte die Lösung dann auf 60°C. Nun wurden flüchtige Anteile im Wasserstrahlvakuum so abgezogen, daß die Temperatur der Lösung nicht unter 50°C sank. Der zähflüssige braune Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und chromatographiert. (Säule: 30 x 4cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2-0,063 mm, Laufmittel Hexan/Ether 95:5). Aus der ersten Fraktion fiel nach dem Einengen und Kühlen 9 in Form schwach gelber Kristalle aus.

Ausbeute: 0,55g = 2 mmol = 41,5% d.Th.
Fp.: 157 - 158°C

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,60-7,13	10	m	Phenyl
6,50	2	s	3;4
2,42	2	s	1;6
1,17	6	s	Methyl

IR: 3070m(sh);3050m;3020s;2980m;2940s;2920m(sh);2860m; 1940w(br);1880w(br);1595s;1570w;1490s;1445s;1385m; 1370m;1340w;1300w;1275w;1260w;1200w;1180w;1115w; 1075m;1030m;1000m;960m;840s;

MS:

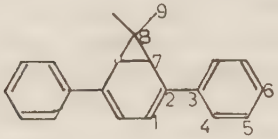
272	257	242	195	179	165	128	115	91	32
93%	100%	18%	13%	15%	14%	13%	17%	25%	36%

UV/Cyclohexan: 240 nm ε = 16 500 lgε = 4,22
356 nm ε = 12 600 lgε = 4,10

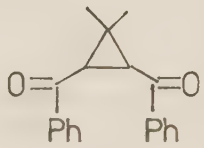
Elementaranalyse:

	ber.	gef.
C	92,60%	92,52%
H	7,40%	7,47%

^{13}C-NMR:[41] 20,01/8;20,58/7;41,41/9;119,59/1;126,41/5;
127,34/6;128,31/4;135,16/3;140,71/2;



B.2.11. cis-1,2-Dibenzoyl-3,3-dimethylcyclopropan (27)[13;15]



27

0,11g (0,41 mmol) 9 wurden in 120 ml Methylenchlorid gelöst,30 ml Methanol zugesetzt und im Sauerstoffstrom auf -70°C gekühlt.Man leitete nun Ozon ein, bis die gelbe Farbe des CHTs 9 verschwunden war und sich in der nachgeschalteten Kaliumjodidlösung Jod abzuscheiden begann. Die Ozoneinleitung wurde beendet,und die Reaktionslösung mit 0,3 mlEisessig in 5 ml Methanol versetzt. Dann gab man 0,5g Kaliumjodid zu,um überschüssiges Ozon zu reduzieren.Innerhalb von drei Stunden ließ man die Lösung auf Raumtemperatur kommen,goß sie auf 500 ml Wasser und reduzierte das Jod mit Kaliumhydrogensulfit.Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurde die organische Phase abgetrennt,die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinten organischen Phasen zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen.Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 82mg eines schwach gelben Öls. Nach Chromatographie an Kieselgel (Säule:20 x 1 cm,Kieselgel 60 Merck,0,2-0,063 mm, Laufmittel Hexan/Ether 7:3) und Rekristallisation aus Hexan/Ether erhielt man 27 als weiße Kristalle.

Ausbeute: 20mg = 0,072 mmol = 17,4% d.Th.
Fp.: 139 - 140°C

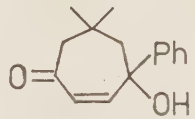
^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,93-7,72	4	m	ortho-Phenyl
7,52-7,20	6	m	meta,para-Phenyl
2,73	2	s	1;2
1,50	3	s	syn-3-Methyl
1.40	3	s	anti-3-Methyl

IR: 3080w;3060m;3020w;2960s;2920s;2860m;1670s;1595s;
1580s;1445s;1405s;1390m;1360s;1310w;1250s;1240s(sh);
1210s;1195s;1175s;1110m;1040m;1020m;1010m(sh);
1000s;990s;950m;860w;

B.2.12. 2-Hydroxy-2-phenyl-7,7-dimethyl-cyclohept-3-en-5-on (10) [53] +

Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 1,31g (8,6 mmol) 7 in 100 ml absolutem THF tropfte man nach dem Spülen mit Argon unter intensivem Rühren 4 ml einer 0,86M (3,44 mmol) Lösung von Phenyllithium[39] in Ether. Man rührte weitere fünfzehn Minuten bei derselben Temperatur und goß die schwach braune Lösung auf 100 ml Eiswasser, welches 5g (93 mmol) Ammoniumchlorid enthielt. Die Lösung wurde mit Salz gesättigt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml THF extrahiert. Die vereinten organischen Phasen trocknete man über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Der schwach gelbe Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und chromatographiert. (Säule:30 x 4 cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2.0,063 mm, Laufmittel Hexan/THF 9:1).



10

+ IUPAC : 4-Hydroxy-4-phenyl-6,6-dimethyl-cyclohept-2-en-on

Neben 0,55g (42%) nicht umgesetztem 7 erhielt man 10 in Form weißer Kristalle.Nicht umgesetztes 7 wurde nach Sublimation im Vakuum bei 50°C/15 Torr erneut eingesetzt.

10 wurde aus Hexan/Ether rekristallisiert.

Ausbeute: 0,61g = 2,65 mmol = 53% d.Th.
(bezogen auf umgesetztes 7)

Fp.: 77-78°C

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,47-7,13	5	m	Phenyl
6,50	1	d	3;
6,00	1	d	4;
2,93	1	s	Hydroxyl
2,53	2	s	6;
2,14	2	s	1;
1,10	3	s	exo-7-Methyl
0,67	3	s	endo-7-Methyl

IR: 3680s;3600-3150m(br);3090w;3060m;3020m;2960s;2940m(sh); 2880m;1950w;1890w;1810w;1665s;1600m;1490m;1460w(sh); 1450m;1390m;1370m;1350w;1320m;1280w;1240m;1200m; 1120-1100w(br);1075w;1/30m;1010m;1000w(sh); 975m; 855w;830w;805w;

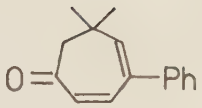
MS:

230	202	146	145	131	105	77
25%	26%	100%	92%	49%	54%	57%

Elementaranalyse:

	ber.	gef.
C	78,23%	78,17%
H	7,88%	7,86%
O	13,89%	n.best.

B.2.13. 2-Phenyl-7,7-dimethylcyclo-hepta-1,3-dien-5-on (11) [54] +



11

1,0g (4,34 mmol) 10 wurden mit 1,5g (11,0 mmol) Kaliumhydrogensulfat im Mörser verrieben und das Gemisch in eine Apparatur zur Kurzwegdestillation gebracht. Nachdem die Apparatur auf ca. 10^{-3} Torr evakuiert und das Gemisch auf 130°C erhitzt worden war, kondensierte das Dehydratisierungsprodukt in der mit Eis gekühlten Vorlage. Das schwach gelbe Öl wurde in 20 ml Hexan aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und das Volumen der Lösung auf 2 ml eingeengt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Säule 15 x 1 cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2-0,063 mm, Laufmittel Hexan/Ether 85:15) erhielt man 11 als farbloses Öl.

Ausbeute: 0,51g = 2,39 mmol = 55% d.Th.

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,20	5	s	Phenyl
6,67	1	d	3;
6,13	1	s	1;
6,03	1	d	4;
2,57	2	s	6;
1,20	6	s	Methyl

$J_{3,4}$ = 12 Hz

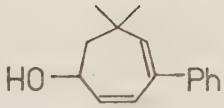
IR: 3070w; 3050w; 3020m; 2950s; 2920m(sh); 2880w(sh); 2860m; 1690m(sh); 1650s; 1620m(sh); 1590m; 1575m; 1490m; 1455m; 1440m; 1415m; 1380m; 1360m; 1345w; 1315m; 1280w; 1260m; 1190w; 1170w; 1120w; 1070w; 1030w; 970w; 850w; 820w; 800w;

MS:	212	197	170	169	141	129	115	91
	27%	17%	100%	67%	20%	24%	23%	24%

+ : IUPAC: 4-Phenyl-6,6-dimethylcyclohepta-2,4-dienon

Elementaranalyse:	ber.	gef.
C	84,87%	84,89%
H	7,60%	7,66%
O	7,53%	n.best.

B.2.14. 2-Phenyl-5-hydroxy-7,7-dimethyl-cyclohepta-1,3-dien (12) [38] +



12

0,5g (2,17 mmol) 11 wurden unter Argon in 100 ml absolutem Benzol gelöst und im Wasserbad auf 5°C gekühlt. Man tropfte 1 ml einer 2,36M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan zu, rührte eine Stunde bei 5°C, entfernte die Kühlung und rührte weitere zwei Stunden. Dann tropfte man 10 ml Methanol zu, saugte den Niederschlag ab und wusch ihn zweimal mit 50 ml heißem Methanol. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Säule: 15 x 1 cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2-0,063 mm, Laufmittel Hexan/Ether 9:1). Nach Einengen der entsprechenden Fraktion erhielt man 12 in Form weißer Kristalle.

Ausbeute: 0,298g = 1,39 mmol = 64,2% d.Th.
Fp.: 72 - 72,5°C

^{1}H-NMR

δ ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,30	5	s	Phenyl
6,00	2	s	1;3
5,77	1	s	4;
4,50	1	dxd	5;
2,00	2	m	6;
1,98	1	s	Hydroxyl
1,20	6	s	Methyl

+ IUPAC: 4-Phenyl-6,6-dimethylcyclohepta-2,4-dienol

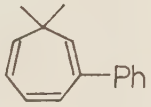
Die Identität des Hydroxylprotons wurde durch Austausch mit D_2O sichergestellt.Die Protonen an C-5 und 6 bilden ein ABX-System. $J_{5,6}$ = 5 Hz.

IR: 3590s;3600-3160m(br);3080w(sh);3060m;3020m;2980s; 2930s;2870s;1600m;1495m;1460m(sh);1450s;1420m;1360s; 1225m;1160m;1130w;1075m;1040s(br);1015s;980s;

MS:	210	209	196	181	171	129	120	91
	16%	94%	49%	64%	64%	53%	50%	100%

B.2.15. 2-Phenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien (13) [54]

0,2g (0,93 mmol) 12 wurden mit 0,5g (3,7 mmol) Kaliumhydrogensulfat verrieben und wie unter B.2.13. beschrieben dehydratisiert.Nach Chromatographie (Laufmittel Hexan/Ether 95:5) erhielt man 13 als farbloses Öl.



13

Ausbeute: 76 mg = 0,39 mmol = 41,6% d.Th.

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,17	5	m	Phenyl
6,48	2	m	3;4
5,94	1	m	5;
4,73	1	s	1;
4,68	1	m	6;
1,09	6	s	Methyl

$J_{4,5}$ = 6 Hz; $J_{5;6}$ = 9,2 Hz;

^{13}C-NMR: 25,08/2;29,43/1;114,61/1;117,92/1;124,16/1; 126,95/1;127,67/2;128,12/2;128,64/1;129,42/1; 136,63/1;142,42/1;

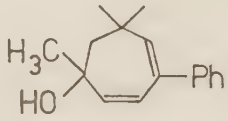
UV/Cyclohexan: λ_{max}=242nm ε = 17400 lgε = 4,24

IR: 3080w(sh);3060m;3010m;2960s;2920s;2860s;1940w;
1875w;1800w;1775w;1665w;1600m;1490s;1470m(sh);
1420m;1400s;1375s;1360s;1330w;1260w;1190m;1150w;
1075w;1035w(br);950m;935w;920m;895m;720s;700s;

MS:

196	181	166	165	91	77
35%	100%	22%	24%	11%	11%

B.2.16. 2-Phenyl-5-hydroxy-5,7,7-trimethyl-cycloheptadien (14) [+]



14

Eine Lösung von 1,2g(5,65 mmol) 11 wurde in 100 ml absolutem THF auf -50°C gekühlt und mit Argon gespült. Dann tropfte man unter intensivem Rühren 10 ml einer 0,87M (8,7mmol) einer Lösung von Methyllithium [55] in Ether zu und rührte weitere 15 Minuten.Den noch kalten Ansatz goß man auf 100 ml Wasser,welches 5g (93 mmol) Ammoniumchlorid enthielt und extrahierte nach dem Sättigen mit Kochsalz fünfmal mit je 50 ml Ether.Die vereinten organischen Phasen wurden auf 100 ml eingeengt,über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel nach dem Filtrieren abdestilliert.Chromatographie (Säule: 30 x 4 cm,Kieselgel 60 Merck,0,2.0,063 mm,Laufmittel Hexan/Ether 4:1)ergab nach einem nicht identifizierten Vorlauf eine schwach rötliche Fraktion,die hauptsächlich 14 enthielt.Da der Alkohol sich innerhalb weniger Stunden stark rot verfärbte, wurde er ohne Reinigung dehydratisiert.Eine analytische Probe wurde aus Hexan/Ether rekristallisiert.

Ausbeute: 0,81g = 3,55 mmol ≙ 62,8%d.Th.

[+] IUPAC: 2-Phenyl-1,5,5-trimethylcyclopenta-2,4-dienol

^{1}H-NMR:

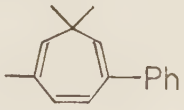
δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,20	5	s	Phenyl
5,68	3	s	1;3;4;
2,03	2	s	6;
1,92	1	s	Hydroxyl
1,28	3	s	Methyl
1,25	3	s	Methyl
1,17	3	s	Methyl

Die Identität des Hydroxylprotons wurde durch D_2O-Austausch sichergestellt.

IR: 3600m;3600-3340m(br);3080w;3020m;2960s;2915m;2870m; 1600w;1495m;1450m;1425w;1365m;1290w(br);1180m; 1095m;1060m;1040m;1010w;995w;960w;930m;920m;910w(sh); 865m;855w(sh);800s;

B.2.17. 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien (15)

0,4g (1,75 mmol) 14 wurden mit 1,0g (7,3 mmol) Kaliumhydrogensulfat in einem Mörser verrieben,wobei das Gemisch bald einen rötlichen Farbton annahm.Es wurde daher schnell in eine Apparatur zur Kurzwegdestillation gebracht,auf 10^{-3}Torr evakuiert und das Reaktionsgefäß auf 130°C erhitzt.In der mit Eis gekühlten Vorlage sammelten sich innerhalb weniger Minuten 65mg eines schwach rötlichen Öls,das in Hexan aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet wurde.Nach dem Filtrieren wurde die Lösung auf die Hälfte eingeengt und chromatographiert.(Säule: 30 x 4 cm ,Kieselgel 60 Merck 0,2-0,063 mm,Laufmittel Hexan/ Ether 95:5).Die erste Fraktion enthielt reines,schwach gebes 15,welches nach Einengen und Kühlen kristallisierte.



15

15 erwies sich an der Luft ohne Kühlung als wenig beständig.Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erreicht werden.

Ausbeute: 38mg = 0,18 mmol = 10,3% d.Th.
Fp.: 33 - 34°C

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,63-7,16	5	m	Phenyl
6,37	1	d	3;
6,03	1	d	4;
3,13	1	d	1;
2,83	1	d	6;
1,93	3	s	5-Methyl
1,10	6	s	7-Methyl

$J_{3,4}$ = 8 Hz; $J_{1,6}$ = 6 Hz

IR: 3080w(sh);3060m(sh);3020s;2990m(sh);2960s;2920s; 2870m;1600m;1575m;1490s;1450s;1440m(sh);1410m; 1390m;1380m;1365m;1080w;1035w;985w;835s;795m;

MS:

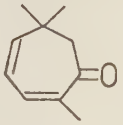
210	195	180	167	165	115
42%	100%	12%	26%	22%	10%

UV/Cyclohexan:

242 nm	ε = 11000	lgε = 4,04
324 nm	ε = 4650	lgε = 3,67

^{13}C-NMR: 23,51/2;25,48/3;31,80/1;124,06/1;124,49/1; 125,18/1;126,56/1;127,85/2;129,19/2;129,36/1;

B.2.18. 2,6,6-Trimethylcyclohepta-2,4-dien-on(16)[57]



16

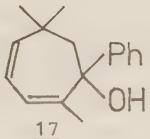
50 ml Phosphortribromid wurden unter intensivem Rühren zu 150 ml 48%iger HBr getropft und der frei werdende Bromwasserstoff durch eine auf -60°C gekühlte Falle in eine Vorlage mit 300 ml durch Kristallisation gereinigtem Eisessig geleitet. Es wurden 77,8g (0,96 mol) absorbiert. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und innerhalb von 10 Minuten 50g (0,33 mol) 1-Methyl-4-(2-propenyl)cyclohexen-5-on (Carvon) zugetropft. Die Kühlung wurde entfernt und weitere 15 Minuten gerührt und auf 500g Eis gegossen. Die untere, organische Phase wurde abgetrennt, das Wasser fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf 150 ml eingeengt. Diese Lösung wurde auf 38g (0,68 mol) Kaliumhydroxid in 140 ml Methanol gegossen. In stark exothermer Reaktion entstand sofort ein Niederschlag. Man rührte weitere 15 Minuten, goß die gesamte Lösung auf 100 ml 20%iger Schwefelsäure und versetzte das sauer reagierende Gemisch mit 500 ml Wasser und 200 ml Ether. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Die vereinten organischen Lösungen wurden zunächst mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der zu destillierenden Lösung setzte man 10g (0,05 mol) Bariumcarbonat zu. Es wurden vier Liter Destillat gesammelt, mit Kochsalz gesättigt und pro Liter fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das verbleibende gelbe Öl unter Vakuum am Spaltrohr fraktioniert.

Ausbeute: 32,68g = 0,218 mol = 65,4% d.Th.
Kp.: 66°C/4 Torr

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
6,13 - 5,10	3	m	3;4;5;
2,40	2	s	7;
1,73	3	s	2-Methyl
1,00	6	s	6-Methyl

B.2.19. 2-Hydroxy-2-phenyl-3,7,7-trimethylcyclohepta-3,5-dien (17)[22] +



17

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 5,0g (33,3 mmol) 16 in 100 ml absolutem THF tropfte man bei -50°C 30 ml einer 1,36M (40,8 mmol) Lösung von Phenyllitium in Ether. Dann entfernte man die Kühlung und rührte weitere 30 Minuten. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 ml einer 5%igen Ammoniumchloridlösung gegossen, mit Kochsalz gesättigt und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden auf 100 ml eingeengt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Das verbleibende braune Öl wurde chromatographiert. (Säule: 30 x 4 cm, Kieselgel 60 Merck, 0,2-0,063 mm, Laufmittel Hexan/Ether 9:1) Nach der ersten Fraktion, die ausschließlich Diphenyl enthielt, eluierte man 17 als farbloses Öl.

Ausbeute: 5,55g = 24,3 mmol = 73% d.Th.

^{1}H-NMR:

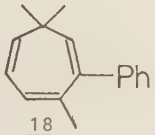
δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,47-7,00	5	m	Phenyl
5,93-5,47	3	m	4;5;6;
2,20	3	m	1;
1,63	3	s	3-Methyl
1,20	3	s	exo-7-Methyl
0,80	3	s	endo-7-Methyl

+ 1-Hydroxy-1-phenyl-2,6,6-trimethylcyclohepta-2,4-dien

IR: 3600m;3500-3200m(br);3080w(sh);3060m;3020m;2960s;
2940m(sh);2910m(sh);2870m;1600m;1490m;1450s;1375m;
1360m;1350m;1320m;1300m;1215m;1180m;1160m;1055m;
1030m;1010m;980m;870m;

B.2.20. 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcyclo-heptatrien (18) [22]

3g (13,1 mmol) des Alkohols 17 wurden mit 5g (37 mmol) Kaliumhydrogensulfat im Mörser verrieben und bei 10^{-3}Torr/130°C wie beschrieben (B.2.17.) dehydratisiert. Chromatographie (Säule:30 x 4 cm,Kieselgel 60 Merck 0,2-0,063 mm,Laufmittel Hexan/Ether 95:5) ergab 18 aus der ersten Fraktion als farbloses Öl.



18

Ausbeute: 1,87g = 8,9 mmol = 68% d.Th.

n_D^{20}: 1,5625

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,20	5	m	Phenyl
6,50	1	m	4;
6,07	1	m	5;
4,70	1	s	1;
4,60	1	m	6;
1,77	3	s	3-Methyl
1,07	3	s	7-Methyl

Kopplungskonstanten:

$J_{4,5}$ = 6,5 Hz; $J_{5,6}$ = 9 Hz;alle Signale zeigen Feinaufspaltung durch 'long-range'-Kopplung.

IR: 3080w(sh);3060m;3020m;2960s;2930s;2860m;1600m;1495m;
1485m;1470w;1450m;1375m;1360m;1260m;1195w;1120m;
1075m;920w;910w;855m;720m;700m;

MS:	210	195	180	167	165	153	115	77	28
	29%	100%	15%	22%	25%	27%	10%	13%	24%

UV/Cyclohexan: λ_{max} = 235 nm; ε = 14600 lgε = 4,16

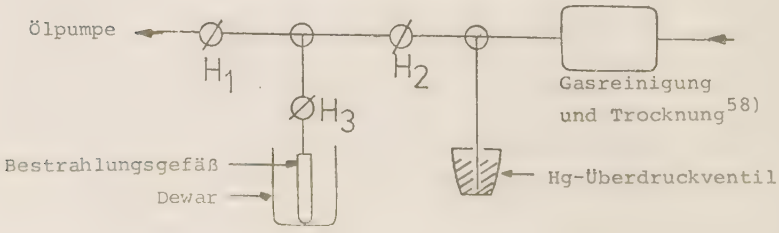
^{13}C-NMR: 22,43/3;23,54/1;122,52/2;123,28/2;123,60/2;
125,77/1;126,86/2;127,58/1;128,24/1;

B.3. Bestrahlungen

B.3.1. Vorbehandlung der Lösungen

Die Lösung des zu bestrahlenden CHT wurde in ein Photolysegefäß aus Quarz oder Pyrex pipettiert und durch einen mit einem Hahn versehenen Aufsatz verschlossen. Das Gefäß wurde mit einer Apparatur nach Schema 12 verbunden und in flüssigem Stickstoff gekühlt. Dann evakuierte man auf 10^{-3} Torr - (H_1 und H_3 geöffnet, H_2 geschlossen) und füllte die Anlage mit von Sauerstoff und Feuchtigkeit gereinigtem Argon[58]. (H_1 geschlossen, H_2 und H_3 geöffnet). Nachdem dieser Vorgang dreimal wiederholt worden war, wurde die Lösung unter Normaldruck aufgetaut und 10 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Der gesamte Vorgang wurde wiederholt, H_3 geschlossen und das Bestrahlungsgefäß von der Apparatur getrennt.

Schema 11



B.3.2. Aufarbeitung der durch HPLC isolierten Produkte

Je 500 ml des Methanol/Wassergemisches wurden mit Wasser auf 800 ml aufgefüllt,mit Kochsalz gesättigt und in einen Perforator gebracht.Nach dem Auffüllen des Extraktionsgefäßes mit gesättigter Kochsalzlösung wurde 24 Stunden mit 100 ml Pentan extrahiert.Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet,eingeengt und mit Pentan/Ether über eine kurze Säule (5 x 1 cm,Kieselgel 60 Merck, 0,2 - 0,063 mm) eluiert.Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im schwachen Vakuum wurde der Rückstand analysiert.

B.3.3. Lösungsmittel

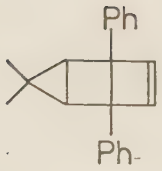
Alle Lösungsmittel für die Bestrahlungen und die Aufarbeitung der isolierten Produkte wurden entsprechend der Literatur [59] für spektroskopische Zwecke gereinigt.

Das Methanol für die HPLC wurde einmal destilliert,das Wasser war durch Ionenaustausch demineralisiert.

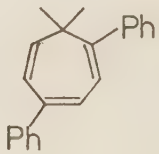
B.3.4. Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-cycloheptatrien(9)bei 360 nm

0,1g ($3{,}68 \times 10^{-4}$ mol) 9 wurden in 50 ml absolutem THF gelöst und wie unter B.3.1. beschrieben,entgast.Dann bestrahlte man 45 Minuten mit Licht der 'black light'-phosphor' Lampen.Zu diesem Zeitpunkt war die für 9 typische schwache Gelbfärbung der Lösung vollständig verschwunden. Die Lösung wurde eingeengt und durch HPLC getrennt.
Bedingungen:
2 Säulen 270 mm x 6 mm i.Ø, C-18 Phase auf 10 µ Kieselgel
Laufmittel: Methanol/Wasser = 82:18
Druck /Durchfluß: 1600 psi (110 bar) / 3 ml min^{-1}
Detektor: Differentialrefraktometer

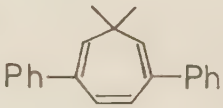
Substanz	Retentionszeit	rel.Verteilung
20	7,7 min	12,8%
9	16,5 min	6.9%
19	12,25 min	80,3%



20



19



9

19 wurde durch Schneiden von 9 rein dargestellt und die Fraktionen wie unter B.3.2. beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute nach Reinisolierung:

19: 61,6 mg = $2{,}3 \times 10^{-4}$ mol = 61,6% d.Th.

20: 7,9 mg = $2{,}9 \times 10^{-5}$ mol = 7,9% d.Th.

B.3.4.1. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyltricyclo-$[4.1.0.0^{2,5}]$hept-3-en (20)

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,53 - 7,00	10	m	Phenyl
6,07	2	s	3;4 (Olefin)
1,80	2	s	1;6 (Cyclopropan)
1,10	3	s	exo-7-Methyl
0,93	3	s	endo-7-Methyl

IR: 3050m;3020m;2990m(sh);2920s;2900m(sh);2860s;1600m; 1490m;14445m;1365m;1340m;1330m;1285m;1260m;1235m; 1185m;1175m;1080m;1030m;1010m;990w(sh);925w;915w; 695s;

UV/Cyclohexan: λ_{max}: 255 nm ε = 375 lgε = 2,57

MS:

272	242	229	204	195	179	165	115	91
53%	100%	12%	14%	13%	11%	16%	16%	94%

B.3.4.2. 1,4-Diphenyl-7,7-dimetylcycloheptatrien (19)

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,47 - 7,00	10	m	Phenyl
6,70	1	d	3;
6,20	2	m	2;5
5,23	1	d	6;
1,00	6	s	Methyl

Kopplungskonstanten: $J_{2,3}$ = 7 Hz; $J_{5,6}$ = 10 Hz

IR: 3080m(sh);3060s;3020s;2960s;2910m(sh);2860s;1600m; 1490s;1465m(br);1450s;1445s;1425m;1390s;1365s;1265m; 1195m;1075m;1035m;1020m;1005m;995m;960w;915w;885w; 860w; 800s;

UV-Cyclohexan: λ = 238 nm ε = 21500 lg ε = 4,33
λ = 305 nm ε = 11000 lg ε = 4,05

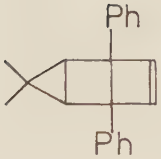
MS:	273	272	258	257	242	195	179	165	91	32
	32%	93%	30%	100%	18%	12%	15%	14%	25%	36%

B.3.5. Bestrahlung von 2,5-Diphenyl-7,7-dimethyl-cycloheptatrien bei 300 nm

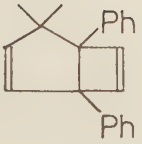
50mg ($1,8 \times 10^{-4}$ mol) 9 wurden in 50 ml absolutem THF gelöst und in einem Quarzgefäß mit Licht der 'sunlight phosphor'-Lampen bestrahlt.Die Detektion der Produkte erfolgte durch HPLC mit einen UV-Detektor mit Spektrometereinrichtung bei einer Wellenlänge von 300 nm.Nach Ende der Bestrahlung konnte keine Absorbtion oberhalb 300 nm mehr nachgewiesen werden.

HPLC: Säule: 270 x 6 mm i ø ; C-18 Phase auf 10 µ Kieselgel;
Laufmittel: Methanol/Wasser 83 : 17
Druck/Durchfluss: 600 psi (41 bar) / 1,2 ml min^{-1}
Detektor: a)UV-Detektor mit Spektrometereinrichtung
b)Differentialrefraktometer

Verbindung	Retentionszeit	rel.Verteilung
20	6,5 min	22,9%
22	8,0 min	48,8%
21	13,0 min	28,4%



20



21

22

Nach der präparativen Aufarbeitung erhielt man:

20	:	8,2mg	=	3×10^{-5} mol	=	16,4% d.Th.
21	:	9,3mg	=	$3,4 \times 10^{-5}$ mol	=	18,6% d.Th.
22	:	15,6mg	=	$5,7 \times 10^{-5}$ mol	=	31,2% d.Th.

B.3.5.1. 1,5-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien (21)

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,47 - 6,87	10	m	Phenyl
6,73	2	s	6;7
6,13	1	d	2;
5,67	1	d	3;
1,03	3	s	Methyl
0,62	3	s	Methyl

Kopplungskonstanten: $J_{3,4}$ = 6 Hz

IR: 3080w(sh);3050m(sh);3030m;2960m;2930m(sh);2870m;
1940w;1730w;1690w;1600m;1495m;1465w(sh);1450m;
1380w;1360w;1290w;1185w;1160w;950w;920w;870w;800s;

UV/Cyclohexan: λ_{max} = 255 nm; ε = 619; lg ε = 2,79

MS:	272	257	195	179	165	115	91	41
	58%	100%	45%	21%	20%	21%	25%	21%

B.3.5.2. 3,6-Diphenyl-2,2-dimethylbicyclo-[3.2.0]-hepta-3,6-dien (22)

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,77 - 7,27	10	m	Phenyl
6,43	1	s	7;
6,03	1	s	4;
3,93	1	m	5;
3,13	1	m	1;
1,33	3	s	Methyl
1,20	3	s	Methyl

IR: 3080w;3060m;3030m;2960m;2930m;2870m;1730m(br);1690m;
1600m;1495m;1480m;1450m;1320m;1290w;1180w;900w;800s;

UV/Cyclohexan: λ_{max} = 242 nm; ε = 9050 lgε = 3,96

MS:	272	257	195	179	165	105	98	91	77
	29%	80%	27%	21%	30%	100%	27%	37%	69%

22

B.3.6. Bestrahlung von 1,4-Diphenyl-7,7-dimethyl-cycloheptatrien (19) bei 300 nm

30mg ($1{,}1 \times 10^{-4}$ mol) 19 wurden in 20 ml absolutem THF gelöst und 1,5 Stunden in einem Quarzgefäß mit Licht der 'sunlight phosphor'-Lampen bestrahlt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer auf 2 ml eingeengt und durch HPLC getrennt.

Bedingungen:

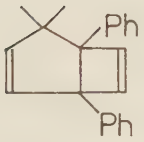
Säule: 270 x 6 mm i.Ø ; C-18 Phase auf 10 µ Kieselgel

Laufmittel: Methanol/Wasser 82,5 : 17,5

Druck/Durchfluß: 600 psi (41 bar)/ 1,2 ml min^{-1}

Detektor: Differentialrefraktometer

Substanz	Retentionszeit	rel. Verteilung
21	12,4 min	33%
22	8,0 min	67%



21

22

Nach präparativer Isolierung erhielt man:

21	6,2mg	=	$2{,}28 \times 10^{-5}$ mol	=	20,6% d.Th.
22	11,2mg	=	$4{,}11 \times 10^{-5}$ mol	=	37,3% d.Th.

B.3.7. Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethyl-cycloheptatrien (18) bei 360 nm

200mg ($9{,}5 \times 10^{-4}$ mol) 18 wurden in 50 ml absolutem THF gelöst und in einem Pyrexgefäß drei Stunden mit 'black phosphor light'-Lampen bestrahlt. Die Reaktionsprodukte wurden durch HPLC getrennt.

Bedingungen:

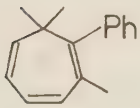
Säule: 130 x 4 mm i. Ø ; C-18 Phase auf 5 µ Kieselgel;

Laufmittel: Methanol/Wasser 77:23

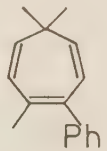
Druck/Durchfluss: 3000 psi (210 bar)/ 1,2 ml min^{-1}

Detektor: Differentialrefraktometer

Substanz	Retentionszeit	rel. Verteilung
23	84 min	46,3%
18	91 min	21,9%
24	94,5 min	31,8%



23



24

Nach präparativer Isolierung von 10 ml der Lösung erhielt man:

23	14,6mg	=	$6{,}94 \times 10^{-5}$ mol	= 36,5% d.Th.
24	9,1mg	=	$4{,}33 \times 10^{-5}$ mol	= 22,6% d.Th.

B.3.7.1. 1-Phenyl-2,7,7-trimethylcycloheptatrien (23)

Aus den ^{1}H-NMR-Spektren von 23 konnte auf die Anwesenheit einer weiteren, nicht abgetrennten Verbindung geschlossen werden. Zur Reindarstellung von 23 wurde daher erneut chromatographiert.

Bedingungen:
Säule: 2 Säulen 270 x 6 mm i. Ø.; TeNF-Phase auf 10 µ Kieselgel;
Laufmittel: Methanol/Wasser 70:30
Druck/Durchfluss: 2500 psi (170 bar)/ 4 ml min^{-1}
Detektor: Differentialrefraktometer

Verbindung	Retentionszeit	rel. Verteilung
23	9,1 min	77,7%
45	10,9 min	22,3%

Nach präparativer Isolierung erhielt man:

23 8,6mg = $3,2 \times 10^{-5}$ mol = 21,5% d.Th.

45 wurde nicht isoliert.

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,39 - 7,09	5	m	Phenyl
6,30	2	m	3;4
6,30-5,80	1	m	5;
4,90	1	d	6;
1,57	3	s	2-Methyl
0,87	6	s	7-Methyl

Kopplungskonstanten:

$J_{3,4}$ = 10 Hz; $J_{5,6}$ = 8 Hz;

IR: 3080w;3060w;2960s;2930m;2870m;1600w;1490m;1465m; 1450m;1375m;1360m;1290m;1210m;860m;850w;795s;

UV/Cyclohexan: λ_{max} = 280 nm; ε = 1800; lgε = 3,26;

MS:

210	195	177	154	28
28%	100%	22%	24%	29%

B.3.7.2. 3-Phenyl-4,7,7-trimethylcycloheptatrien (24)

^{1}H-NMR:

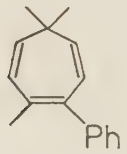
δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,43-6,93	5	m	Phenyl
5,93	2	d	2;5
5,26	1	d	1;6
5,20	1	d	
1,87	3	s	4-Methyl
1,05	6	s	7-Methyl

Kopplungskonstanten: $J_{1,2} = J_{5,6} = 9$ Hz.

IR: 3080w(sh);3060w(sh);3030m;2960s;2920m;2860m; 1760-1660w(br);1600w;1500w;1490w;1465m;1450m; 1375w;1350m;1290w;1260m;1210w;1095m(br);1015m; 860m;850w;695s;

UV/Cyclohexan: λ_{max} 253 nm ε = 8290 lgε = 3,92

MS:	210	196	195	180	167	165	91	77
	39%	18%	100%	14%	23%	27%	11%	10%



24

B.3.8. Bestrahlung von 2-Phenyl-3,7,7-trimethyl-cycloheptatrien (18) bei 300 nm

200mg (9,5 x 10^{-4} mol) 18 wurden in 50 ml absolutem Hexan gelöst und drei Stunden mit Licht der 'sunlight phosphor'-Lampen bestrahlt.Die chromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab,daß neben den bereits bekannten Produkten 23 und 24 zwei weitere

Produkte entstanden waren. Das Produktgemisch wurde durch HPLC getrennt.
Bedingungen: s. B.3.7.

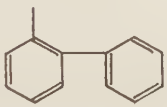
Substanz	Retentionszeit
26	31 min
25	68,5 min

Nach präparativer Isolierung und Aufarbeitung erhielt man:

25 : 12.2mg = $5{,}8 \times 10^{-5}$ mol = 12,2% d.Th.

26 : 8,4mg = $5{,}0 \times 10^{-5}$ mol = 10,6% d.Th.

25



26

B.3.8.1. 2,2,6-Trimethyl-7-phenylbicyclo-[3.2.0]hepta-3,6-dien (25)

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,30-7,00	5	m	Phenyl
5,67	1	d x d	4;
5,27	1	d	3;
3,43	1	m	1;
3,20	1	m	5;
1,95	3	t	6-Methyl
1,08	3	s	exo-2-Methyl
0,83	3	s	endo-2-Methyl

Kopplungskonstanten: $J_{3,4}$ = 6 Hz; $J_{4,5}$ = 1 Hz;
Die Methylgruppe an C-6 zeigt eine 'long range' Kopplung von 1,5 Hz.

IR: 3080w;3040m(sh);3020m;2960s;2920m(br);2860s;
1610w;1595w;1495m;1465m;1445m;1370w;1360w;1335w;
1260w;1145w;1060w;985w;910w;710m(sh);695s;

UV/Cyclohexan: λ_{max} = 256 nm; ε = 7250 lgε = 3,86

MS:

210	196	195	180	167	165
42%	18%	100%	13%	26%	22%

B.3.8.2. 2-Methyldiphenyl (26)

^{1}H-NMR:

δ/ppm	Anzahl	Signal	Zuordnung
7,43-7,03	9	m	Phenyl
2,23	3	s	Methyl

IR: 3070w;3030w;2970m;2940m(sh);2860m;1940w;1800w;
1740w(br);1600m;1480m;1440w(sh);1420w;1385w;
865m;800s;

UV/Cylohexan: λ_{max} = 234 nm ε = 9620 lgε = 3,98

MS:

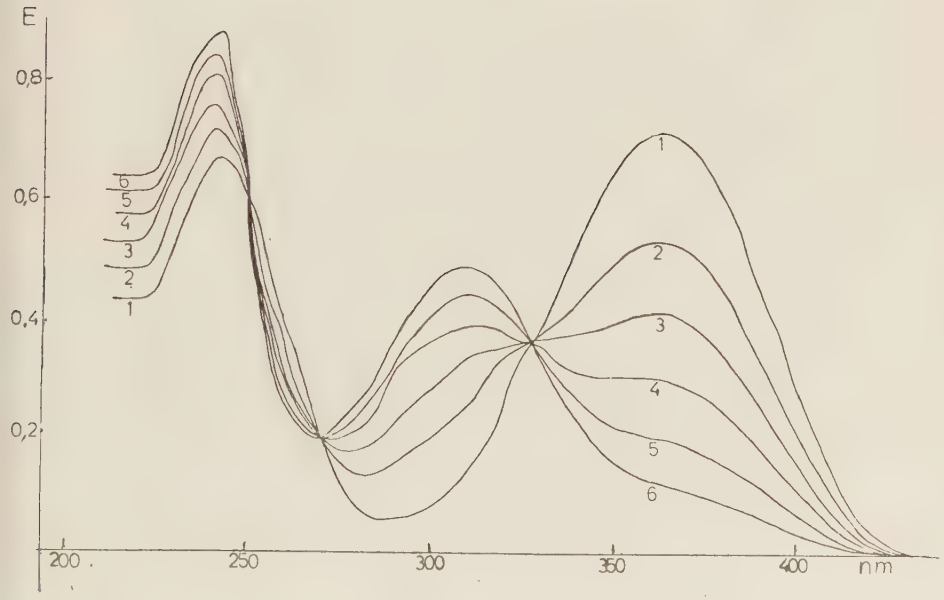
169	168	167	165	153	152	20
13%	100%	79%	33%	36%	31%	20%

B.4. Bestimmung der isosbestischen Punkte

B.4.1. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien(9) bei 360 nm

4 ml einer 5,76 x 10^{-5} M Lösung von 9 in THF (E_{max}= 0,95) wurden jeweils etwa eine Sekunde mit Licht der Wellenlänge 360 nm (Bausch & Lomb Monochromator) bestrahlt und das UV-Absorbtionsspektrum gemessen. Alle Absorbtionskurven schnitten sich in drei Punkten.

327nm/E = 0,39; 270nm/E = 0,22; 252nm/E = 0,60

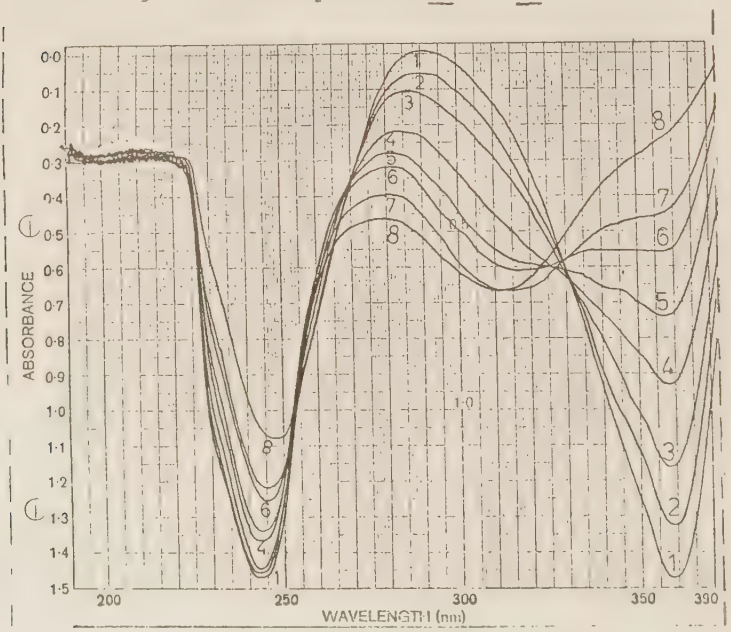


B.4.2. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien(9) bei 335 nm

4 ml einer 8,75 x 10^{-5}M Lösung von 9 in THF (E_{max} = 1,45) wurden jeweils drei Sekunden mit Licht der Wellenlänge 335 nm bestrahlt und die Absorbtionsspektren aufgezeichnet.Die Ergebnisse der ersten fünf Messungen entsprachen denen der Bestrahlung bei 360 nm.

327nm/E = 0,58 270nm/E = 0,36 252nm/E = 0,98

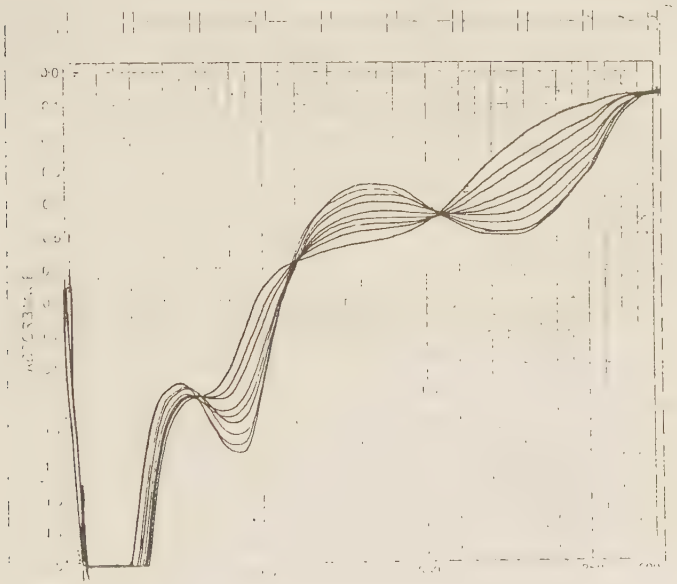
Verlängerung der Bestrahlungszeit auf 10,dann auf 20 Sekunden erbrachte deutliche Abweichungen infolge der Bildung der Sekundärprodukte 21 und 22.



B.4.3. Bestrahlung von 2-Phenyl-5,7,7-trimethyl-cycloheptatrien (15) bei 360 nm

4 ml einer 5 x 10^{-5} M Lösung von 15 in THF wurden jeweils eine Sekunde mit Licht der Wellenlänge 360 nm bestrahlt und die Absorbtionsspektren aufgezeichnet. Alle Absorbtionskurven schnitten sich in den Bereichen:

303 nm/E = 0,37 275-261 nm/E = 0,6-0,54
237-241 nm/E = 0,93-0,89



B.5. Untersuchung des reaktiven Zustands

B.5.1. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien(9)

1 ml einer 1,835 x 10^{-3} M Lösung von 9 in THF wurde mit der berechneten Menge des Sensibilisators versetzt und auf 10 ml aufgefüllt. Nach dem Entgasen wurden die Lösungen jeweils fünf Minuten mit Licht der 'black phosphor light'-Lampen bestrahlt und durch die HPLC analysiert. Die Bedingungen der HPLC sind identisch mit denen bei der Bestimmung der Quantenausbeuten. Die Umsätze der sensibilisierten Lösungen wurden mit denen einer nicht sensibilisierten Lösung von gleicher Konzentration verglichen.

Sensibilisator	c_o	E_T	Φ_{ISC}	Umsatz
--------	----	---	----	100%
Phenanthren	0,11 M	62	0,70	14%
			0,82	
Michler's Keton	0,011 M	62	1,00	2,2%

Quencher	c_o	E_T /Kcal	Umsatz
-----	---	-----	8,3%
1,3-Pentadien	0,01 M	58,1	5,8%
"	0,10 M	58,1	5,6%
"	0,90 M	58,1	10,0%

B.5.2. 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien (18)

1 ml einer 10^{-2}M Lösung von 18 in THF wurde mit der berechneten Menge des Sensibilisators versetzt und auf 10 ml aufgefüllt.Nach Entgasen wurde 10 Minuten mit Licht der 'black light phosphor'-Lampen bestrahlt und die Lösung durch HPLC analysiert.Die Bedingungen der HPLC sind mit denen der Bestimmung der Quantenausbeuten identisch.

Sensibilisator	c_o	E_T/Kcal	Φ_{ICS}	Umsatz
Phenanthren	$4{,}67 \times 10^{-2}$	62	0,70	9%
Benzophenon	0,01	69	1,00	12%
"	0,5	69	1,00	2%
Michler's Keton	4×10^{-4}	62	1,00	2%
------	---	----	----	28%

B.6. Bestimmung der Quantenausbeuten

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurde eine Messanordnung nach Amrein[68] benutzt (s. A.4.5.).Als Lichtquelle diente eine HBO 200 Quecksilber-Höchstdrucklampe (Osram),aus deren Spektrum der gewünschte Wellenlängenbereich mit einem Bausch & Lomb Hochintensitätsgittermonochromators selektiert wurde.Durch entsprechende Wahl des Ein- und Austrittsspalts (E = 5,36; A = 3 mm) erreichte man eine spektrale Bandbreite von weniger als 20 nm,ohne die Intensität allzusehr zu vermindern. Die aus der Messanordnung erhaltene Differenzspannung wurde integriert und digital angezeigt.Diese Anzeige bildete den Bezugswert für den Vergleich der Einzelmessungen.

Die Eichung der Messanordnung erfolgte mit einem Ferrioxalat-Aktinometer nach dem beschriebenen Verfahren[69]

Die Menge der entstandenen Produkte bzw. Abnahme des Edukts wurde durch HPLC aus dem Vergleich mit Lösungen bekannter Konzentration ermittelt.

B.6.1. 2,5-Diphenyl-7,7-dimethylcycloheptatrien(9)

4,0 ml einer 1,61 x 10^{-3}M Lösung von 9 in THF wurden nach dem Entgasen mit Licht der Wellenlänge 360 nm in einer Anaerobzelle bestrahlt.
Nach jedem Bestrahlungsintervall wurden 10 µl durch HPLC analysiert.

Bedingungen:

Säule: 270 x 6 mm i.Ø.; TeNF - Phase auf 10 µ Kieselgel
Laufmittel: Methanol/Wasser 9 : 1
Druck/Durchfluss: 400 psi (27,6 bar) / 3 ml min^{-1}
Detektor: UV-254 nm

Aus einer Lösung von 19 mit 1,61 x 10^{-3}M ermittelte man eine Eichgerade (1 - 10 µl) der Form:

$$y = 187{,}25\ x + 59{,}5$$

y = gemessene Peakhöhe; x = Volumen der Eichlösung in µl.
Bezugswerte:
Zählrate der Aktinometerbestimmung: 38 335 min^{-1}
absorbierte Lichtmenge: 1,06 x 10^{-5} E

Zählrate der

Probe	$\bar{y}$	$I_{abs.}/E$	$c_{Prod./mol}$	Quantenausb.
5644	166	1,56 x 10^{-6}	3,66 x 10^{-7}	0,235
11900	264,4	3,29 x 10^{-6}	7,05 x 10^{-7}	0,214
17921	324,7	4,95 x 10^{-6}	9,12 x 10^{-7}	0,184

Φ_{19} = 0,21

Der maximale Umsatz betrug 14%.Die Abnahme des Edukts konnte unter diesen Bedingungen nicht mit ausreichender Genauigkeit verfolgt werden.
Da 20 unter diesen Bedingungen nicht detektiert werden konnte,wurde eine Quantenausbeute aus der Produktverteilung der präparativen Bestrahlung bei 360 nm abgeschätzt.

$\Phi_{20} = 0{,}03$

B.6.2. 2-Phenyl-3,7,7-trimethylcycloheptatrien (18)

4,0 ml einer $9{,}51 \times 10^{-4}$ M Lösung von 18 in THF wurde entgast und in einer Anaerobzelle mit Licht der Wellenlänge 335 nm bestraht.Je 10 µl der Lösung wurden durch HPLC analysiert.

Bedingungen:
Säule: 270 x 6 mm i.Ø.; TeNF-Phase auf 10 µ Kieselgel
Laufmittel: Methanol/Wasser 3 : 1
Druck/Durchfluss: 800 psi (55,2 bar) / 2 ml min^{-1}
Detektor: UV 254 nm

Aus Eichlösungen bekannter Konzentration wurden folgende Beziehungen zwischen Peakhöhe und Konzentration ermittelt:

18 : Eichlösung: $9{,}51 \times 10^{-4}$ mol l^{-1}
$y = 207{,}9x + 70$

23 : Eichlösung: $2{,}76 \times 10^{-4}$ mol l^{-1}
$y = 11{,}87x + 1{,}56$

24 : Eichlösung: $1{,}06 \times 10^{-4}$ mol l^{-1}
$y = 16{,}7x - 9{,}0$

Bezugswerte der Eichung:
Zählrate des Aktinometers: 10635
Absorbierte Lichtmenge: $2{,}55 \times 10^{-6}$ E

Quantenausbeute der Abnahme von 18

Zählrate	$\bar{y}$	$I_{abs.}$	Abnahme an 18	Quantenausbeute
0	2229	---	--------	----
7123	1783	$1{,}71 \times 10^{-6}$ E	$6{,}64 \times 10^{-7}$ mol	0,388
14507	1568	$3{,}49 \times 10^{-6}$ E	1.06×10^{-6} mol	0,304
21462	1344	$5{,}15 \times 10^{-6}$ E	$1{,}99 \times 10^{-6}$ mol	0,385

Daraus ergibt sich als Mittelwert für die Abnahme von 18: $\Phi_{18} = 0{,}36$;

Quantenausbeute der Zunahme von 23

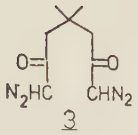
Zählrate	$\bar{y}$	$I_{abs.}$	Zunahme an 23	Quantenausbeute
7123	51,5	$1{,}71 \times 10^{-6}$ E	$4{,}93 \times 10^{-7}$ mol	0,288
14507	80,0	$3{,}49 \times 10^{-6}$ E	$7{,}51 \times 10^{-7}$ mol	0,216
21462	103,0	$5{,}15 \times 10^{-6}$ E	$1{,}06 \times 10^{-6}$ mol	0,212

23: $\Phi_{23} = 0{,}24$

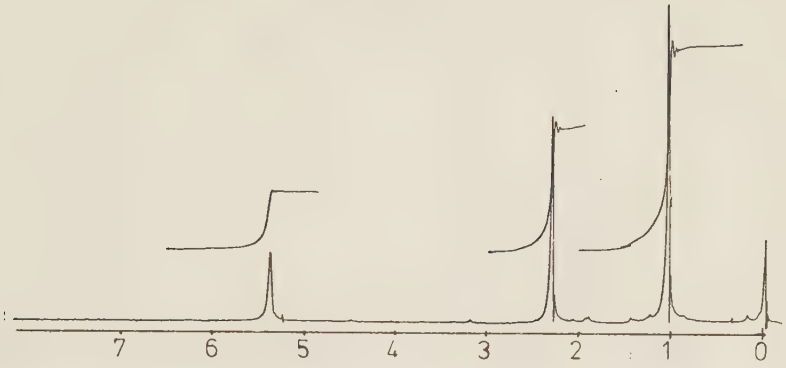
Quantenausbeute der Zunahme von 24

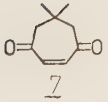
Zählrate	$\bar{y}$	$I_{abs.}$	Zunahme an 24	Quantenausbeut
7123	48	$1{,}71 \times 10^{-6}$ E	$1{,}45 \times 10^{-7}$ mol	0,085
14507	77,5	$3{,}49 \times 10^{-6}$ E	$2{,}20 \times 10^{-7}$ mol	0,063
21462	103,0	$5{,}15 \times 10^{-6}$ E	$2{,}85 \times 10^{-7}$ mol	0,055

24: $\Phi_{24} = 0{,}068$

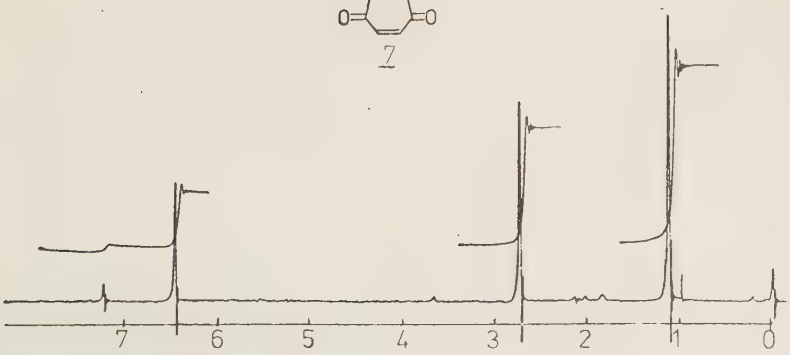


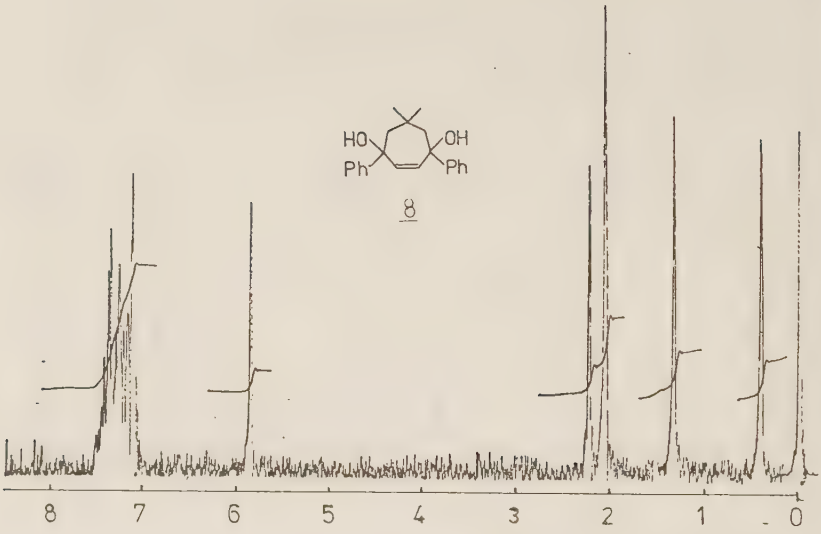
3

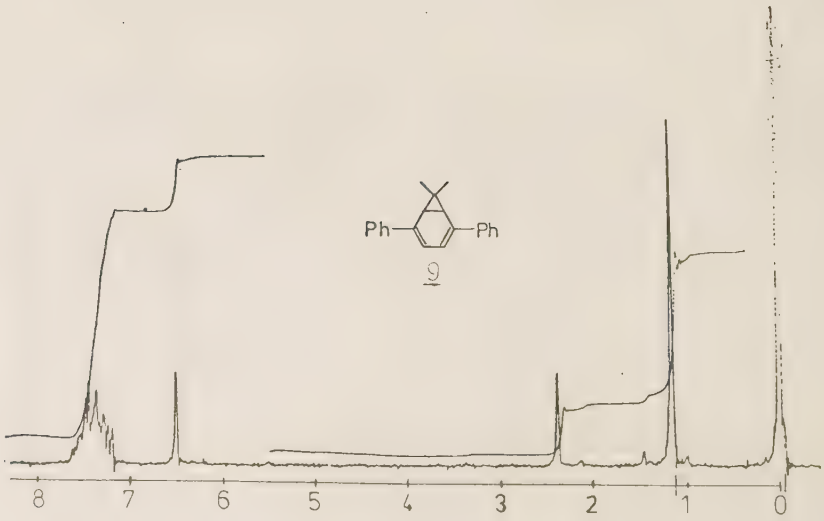


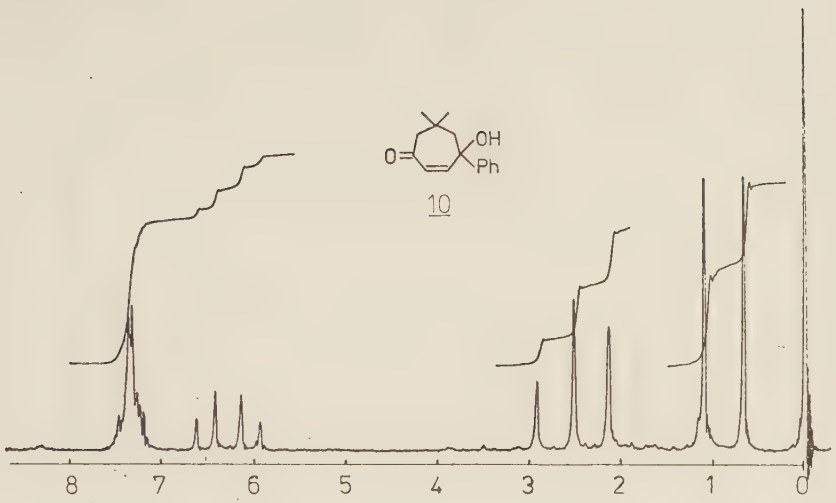


7

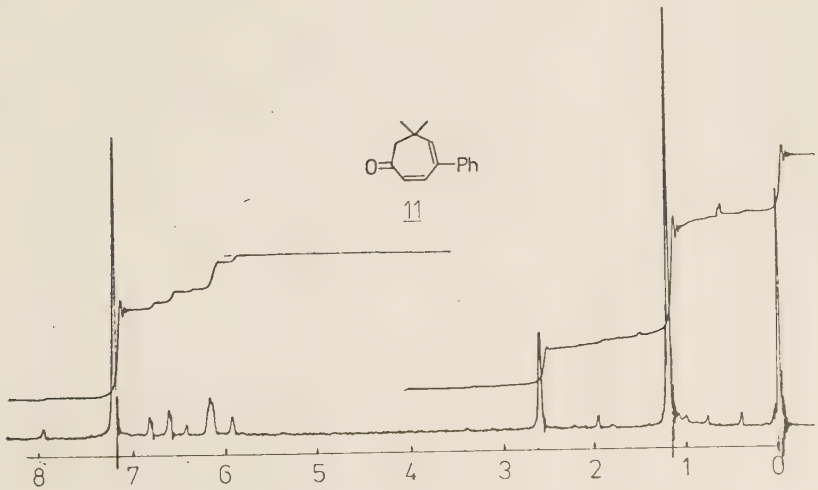



HO
OH
Ph
Ph
8
8
7
6
5
4
3
2
1
0

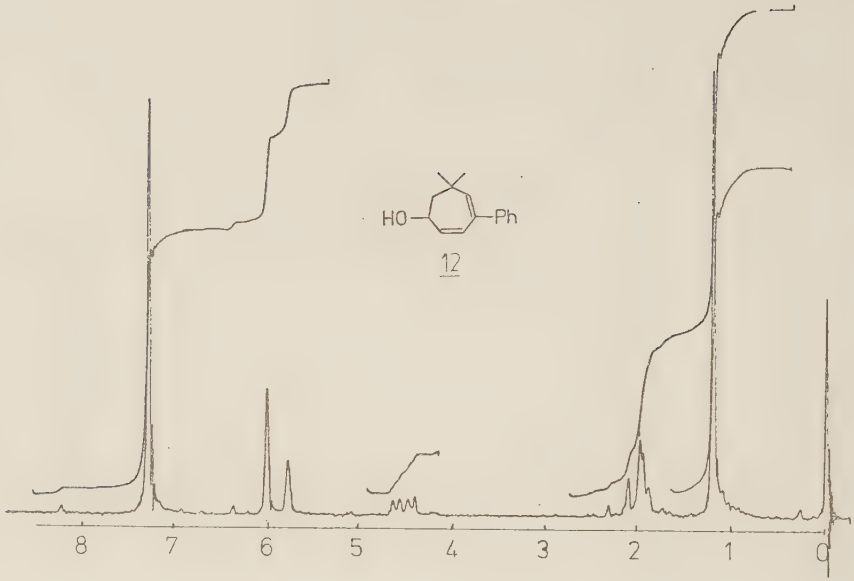

Ph
Ph
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0



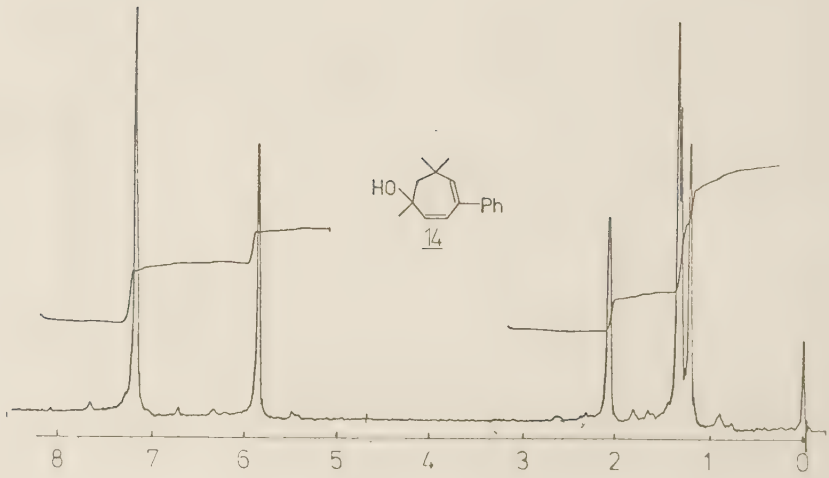
10



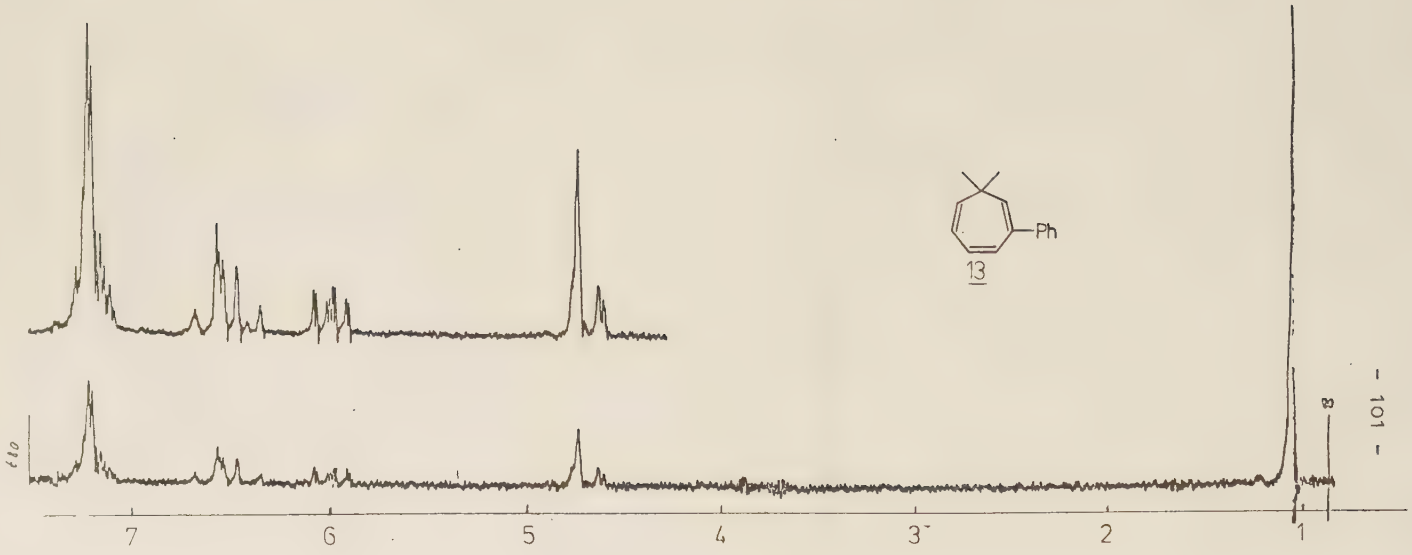
11

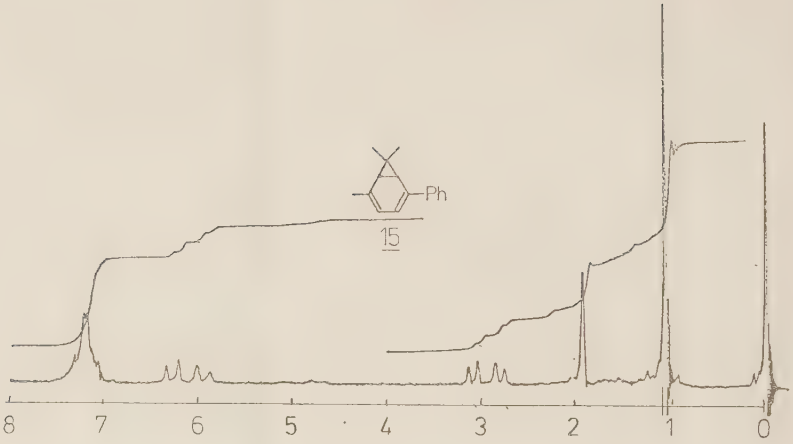


12

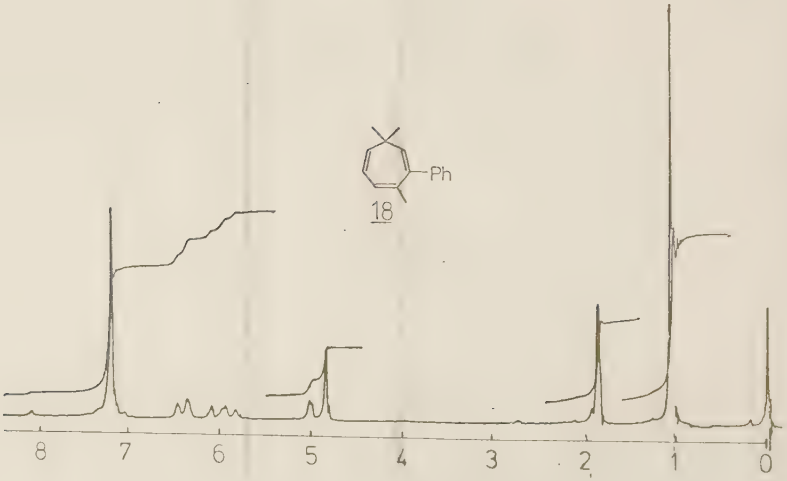


14

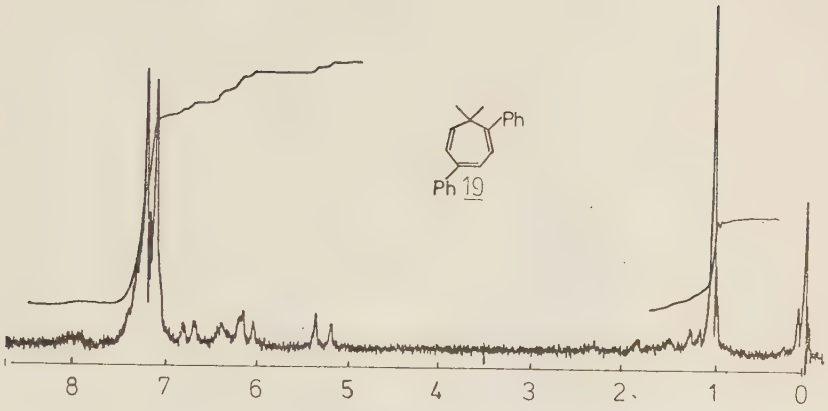

Ph
13
7
6
5
4
3
2
1

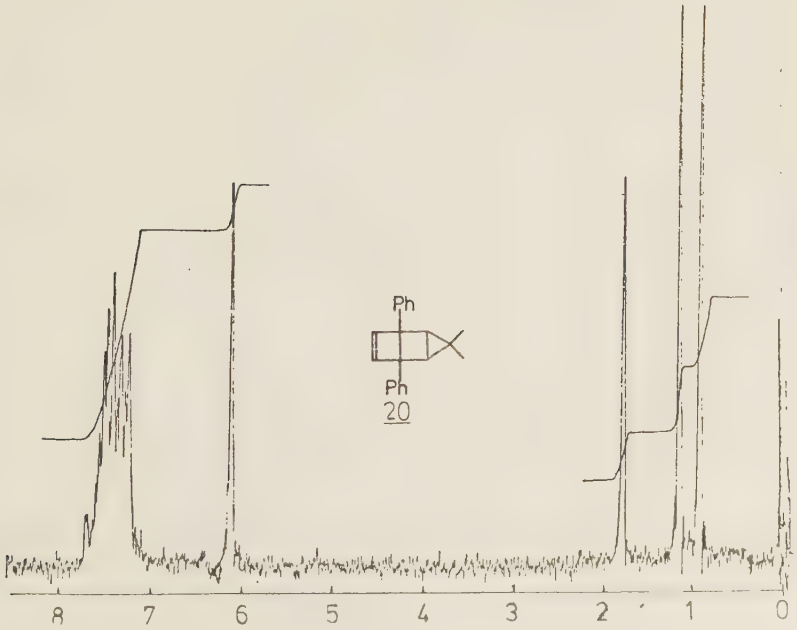


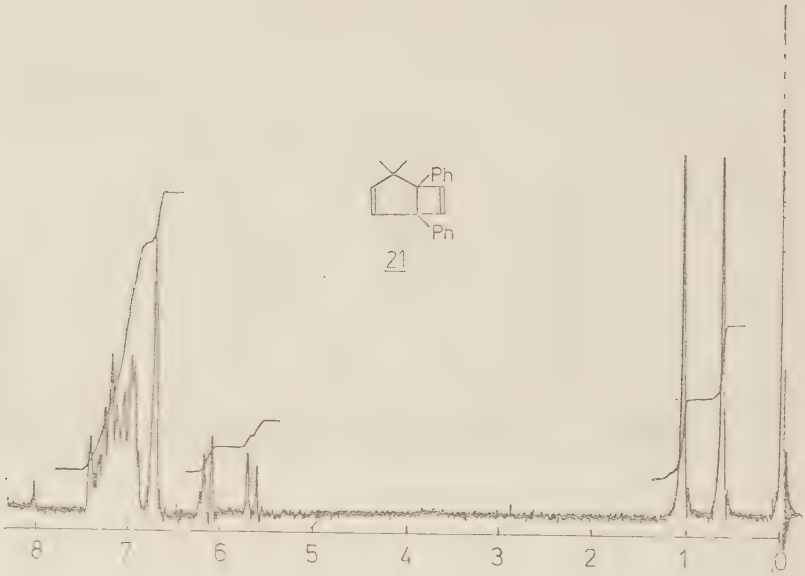
15



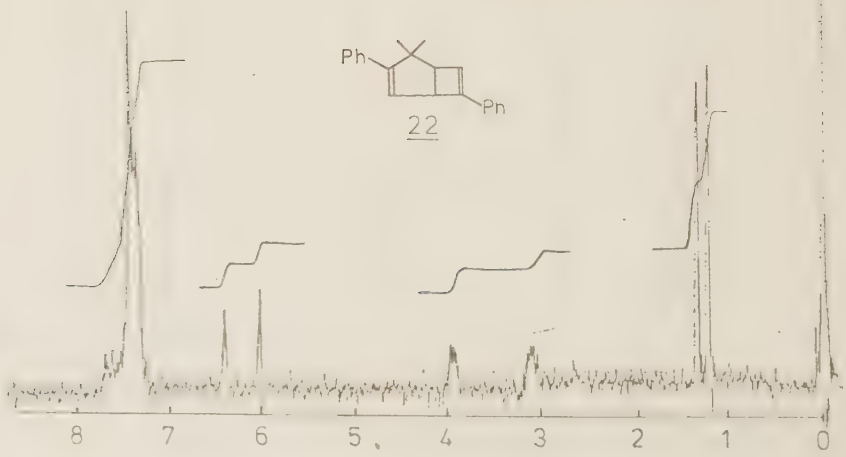
18


Ph
Ph
19
8
7
6
5
4
3
2
1
0

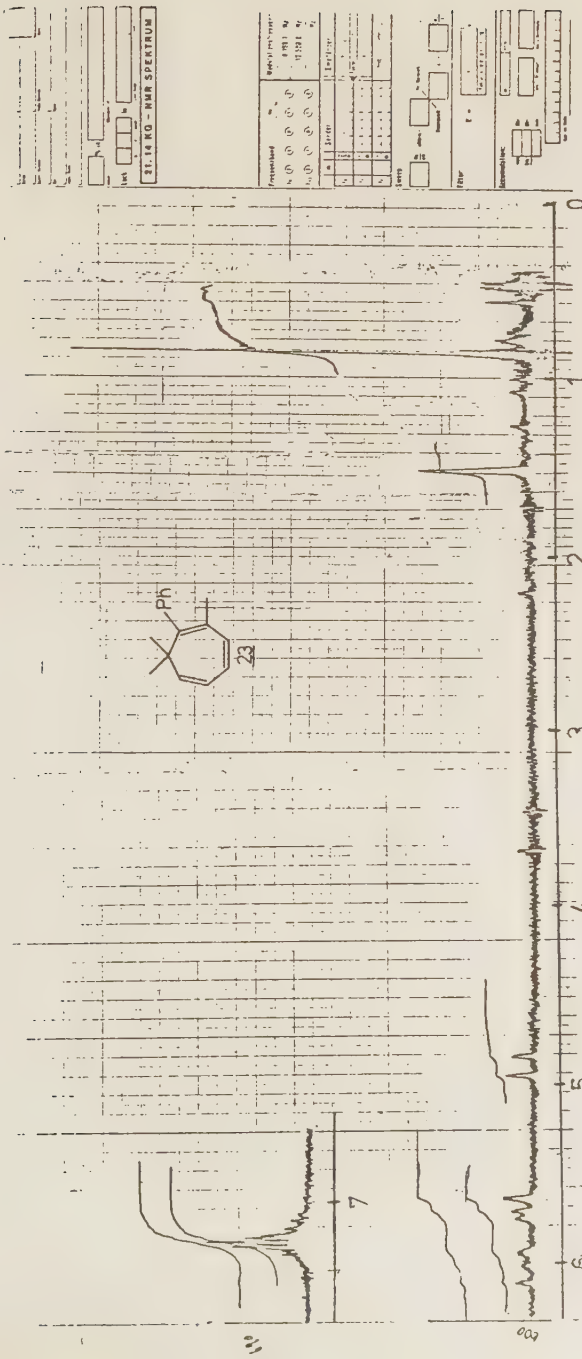

Ph
Ph
20
8
7
6
5
4
3
2
1
0

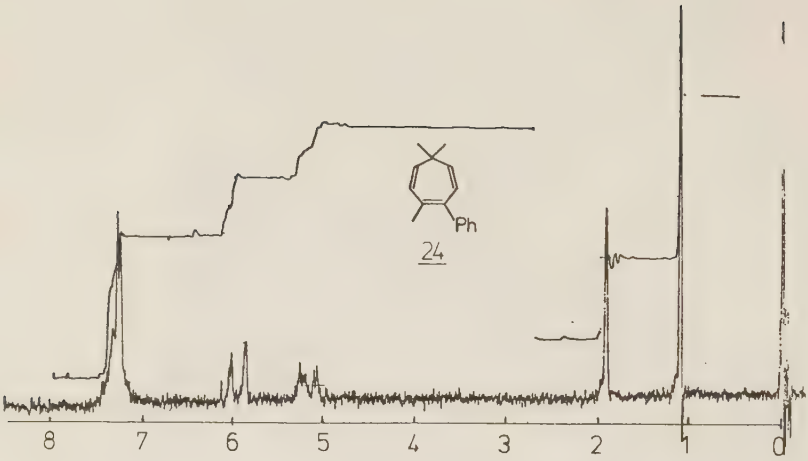


21

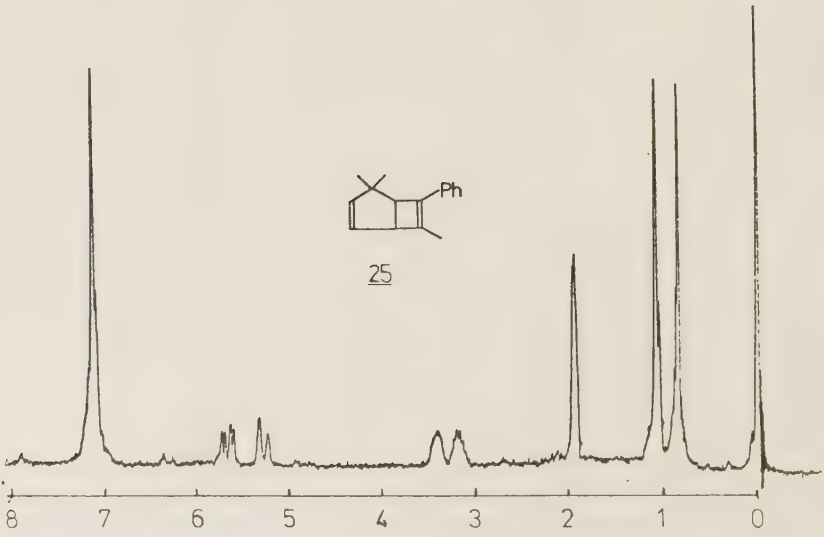


22

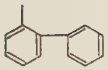

Ph
23
0
1
2
3
4
5
6
7



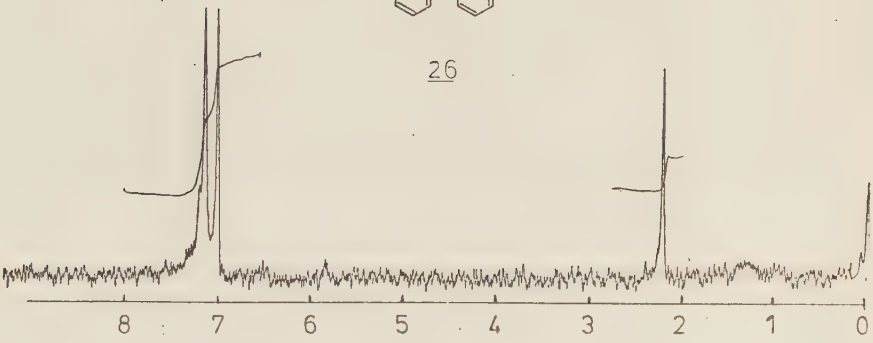
24



25



26



C. Literaturverzeichnis

1) H.Kessler; Cycloheptatriene, in: Houben-Weyl,Bd. 5/1d S.305ff. 4.Auflage 1972 Thieme Verlag Stuttgart
2) W.G.Dauben u. R.L.Cargill, Tetrah. 12,186 (1961)
3) W.R.Roth, Angew.Chem. 75,921 (1963)
4) A.P.terBorg u. H.Kloosterziel, Rec.trav.Chim. Pays-Bas 82,717 (1963)
5) L.B.Jones u.J.K.Jones, Journ.Am.Chem.Soc. 89,1880 (1967); ibid. 90,1540 (1968); Journ.Org.Chem. 34,1298 (1969)
6) K.Shen,W.E.McEven,A.P.Wolf, Tetrah.Lett. 827 (1969)
7) A.R.Brember,V.C.Freestone,A.A.Gorman,J.B.Sheridan, Tetrah. 35, 2311 (1979)
8) A.R.Brember,A.A.Gorman,R.L.Leyland,J.B.Sheridan, Tetrah.Lett. 2511 (1970)
9) L.Libit, Molec.Photochem. 5,152 (1973)
10) T.Tezuka,O.Kikuchi, Tetrah.Lett. 1125 (1976)
11) T.Toda,M.Nitta,T.Mukai, Tetrah.Lett. 4401,(1969)
12) J.A.Bersson, Acc.Chem.Res. 1,152 (1968)
13) L.A.Paquette,L.M.Leichter, Journ.Am.Chem.Soc. 93,5128 (1971)
14) G.Maier, Angew. Chem. 79,446 (1967) u.d.zit.Lit.
15) H.E.Zimmerman,W.Eberbach, Journ.Am.Chem.Soc. 95,3970 (1973)
16) G.Reissenweber,J.Sauer, Tetrah.Lett. 4389 (1977)
17) M.Kato,M.Kawamura,Y.Okamoto,T.Miwa, Tetrah.Lett. 1171 (1972)
18) F.G.Klärner,S.Yaslack, Chem.Ber. 112,2286 (1979)
19) G.Gruber,M.Pommeranz, Journ.Am.Chem.Soc. 91,4004, (1969) J,S.Swenton,K.A.Burdett,D.M.Madigan,T.Johnson, P.D.Rosso, ibid. 97,3428 (1975)
20) DMS UV-Atlas org.Verbindungen, Vol. II, D 10/1 Butterworth-Verlag Chemie 1966
21) A.P.terBorg,H.Kloosterziel, Rec.trav.Chim.Pays-Bas 84, 241 (1965)
22) K.Alder,K.Kaiser,M.Schumacher, Ann. 602,80 (1957)

23) vgl. diese Arbeit,Verbindungen 9,13,15,18.
24) P.J.Grisdale,T.H.Regan,J.C.Doty,J.Figueras, J.L.R.Williams, Journ.Org.Chem. 33, 1116 (1974)
25) F.G.Klärner, Tetrah.Lett. 19 (1974)
26) G.L.McLeod,W.T.Smith, Org.Synth. Coll.Vol. IV,345
27) H.Stetter,H.Krause, Chem.Ber. 87,209 (1954)
28) E.Fahr, Ann. 638,1 (1960)
29) G.Tschudi,H.Schinz, Helv.Chim. Acta, 33,1865 (1950)
30) P.Yates,B.L.Shapiro,N.Yoda,F.Fugger, Journ.Am.Chem.Soc. 79,5756 (1957)
31) Th.Düres,H.H.Gunthard in: Hydrogen Bonding Pergamon Press 1959, S. 301ff
32) J.Rigaudy,P.Courtot, Tertrah.Lett. 95 (1961)
33) J.Font,F.Serratosa,J.Valls, Chem.Comm. 721 (1970)
34) G.A.Russel,J.R.Dodd,T.Ku,Ch.Tanger,C.S.C.Chang, Journ.Am.Chem.Soc. 96,7255 (1971)
35) E.J.Corey,M.Jautelat,W.Oppholzer, Tetrah. Lett. 2345 (1967)
36) M.Pommeranz,G.W.Gruber, Journ.Am.Chem.Soc. 89,6798 (1967), ibid. 93,6615 (1971)
37) D.E.Vogel,H.Kiefer,W.R.Roth, Angew.Chem. 76,432 (1964)
38) E.Winterfeld, Synth. 617 (1975)
39) H.Gilman,J.W.Morton jr., Org.React. Bd. 8,254 (1955)
40) J.Colonge,J.P.Kehlstadt, Bull.Soc.Chim.France 504 (1955)
41) Für eine vollständige Analyse des Spektrums danke ich der SC-Abteilung der Ruhr-Universität Bochum
42) M.Oda,Y.Kanao, Bull. Chem.Soc.Japan 52,3765 (1979)
43) Spektroskopische Methoden in der org.Chemie D.H.Williams,I.Fleming, Thieme Verlag Stuttgart 2.Auflage 1971, a) S. 64; b) S.112
44) P.Courtot, Ann. Chim. 8,224 (1963)
45) M.Jones jr.,S.O.Reich,L.T.Scott, Journ.Am.Chem.Soc. 92,3118 (1970)
46) A.P.terBorg,H.Kloosterziel, Rec.trav.Chim.Pays-Bas 82,754 (1963)

47) R.B.Carlin,H.P.Landerl,
Journ.Am.Chem.Soc. 75, 3969 (1953)

48) G.Descotes,P.Legrand-Berlebach,J.Sabadie
Bull.Soc.Chim.France, 1517 (1973)

49) R.M.Silverstein,C.G.Bassler,T.C.Morrill
Spectrometric Identification of Organic Compounds,
3rd Edition 1974, J.Wiley & Sons New York

50) F.Arndt, Org.Synth. Coll.Vol. III, S.165

51) L.E.Marchi, Inorg.Synth. Vol. II, S. 10
Mc raw-Hill 1946

52) H.Meerwein, Org.Synth. Coll.Vol. I , S. 1081
vgl. auch 35)

53) G.Wittig,H,Foerst, Neuere Methoden der org.Chemie,
Bd. I, S.469ff, Verlag Chemie 1946

54) R.Askani in: Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie
Bd. 5/1b, S.62ff, 4.Auflage 1972
G.Thieme Verlag Stuttgart

55) E.Müller,D.Ludsteck, Chem.Ber. 87,1887 (1954)

56) St.W.Staley,M.A.Fox,A.Cairncross
Journ.Am.Chem.Soc. 99,4524 (1977)

57) E.J.Corey,H.Burke, Journ.Am.Chem.Soc. 78,174 (1956)

58) L.Meites,T.Meites, Anal.Chem. 20,984 (1948)

59) W.Bunge in: Houben-Weyl, Methoden der org.Chemie,
Bd. 1/2 S.772ff u.d.zit.Lit.
4.Auflage 1972, G.Thieme Verlag Stuttgart

60) H.Günther, Zeit.Naturf. 20b,948 (1965)

61) H.Dürr,H.Kofer, Chem.Ber. 106,1563 (1973)

62) W.Egger,R.W.Moser, Journ.phys.Chem. 71,3699 (1967)

63) W.Albrecht Ann. 348,31 (1906)

64) H.E.Zimmerman,R.E.Factor
Journ.Am.Chem.Soc. 102,3538 (1980)

65) E.Müller,E.Kessler, Tetrah.Lett. 3837 (1968)

66) M.V.McEvens,P.C.Lord, Journ.Am.Chem.Soc.83,3413 (1966)
I.Fujita,R.Yamamoto,K.Kobota,C.A. 12124 (1966)
G.W.Dauben,R.L.Cargill, Tetrah. 12,158 (1961)

67) DMS-UV Atlas org. Verbindungen D 10/3
Butterworth-Verlag Chemie 1966

68) W.Amrein,J.Gloor,K.Schaffner, Chimia 28,185 (1974)

69) J.G.Calvert,J.N.Pitts, Photochemistry 2.Aufl. 1967,S.783ff, J.Wiley & Sons,New York

70) ibid. S.27

71) DMS-UV Atlas org.Verbindungen Vol. II, D 2/1 Butterworth-Verlag Chemie 1966

72) A.Tulinski,R.F.Davis, Tetrah.Lett. 839 (1962) Journ.Am.Chem.Soc. 88,4483 (1966)

73) H.Mauser, Zeit.Naturf. 23b,1021, 1025 (1968)

74) H.E.Zimmerman,A.C.Pratt,Journ.Am.Chem.Soc. 92,6259 (1970); H.E.Zimmerman,A.A.Baum,ibid. 93,3646 (1971)

75) H.E.Zimmerman,D.F.Juers,J.M.McCall,B.Schröder, Journ.Am.Chem.Soc. 93,3662 (1971)

Herrn Dr. Müller und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme der Massenspektren,Herrn Dr.Dietrich und seinen Mitarbeitern für die Aufzeichnung der ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren.

Dem gesamten Arbeitskreis um Prof.Dr. Hemetsberger,insbesondere Herrn Ricken und Herrn Dipl.Chem. Werres,danke ich für vielfältige Hilfen.

Lebenslauf:

geboren:	10.Oktober 1948 als fünftes von sechs Kindern des Dipl.Ing.Walter Marquardt und seiner Ehefrau Martha.
Schulbildung:	April 1955 - April 1958 Kath. Volksschule an der Josephinenstr. 4630 Bochum-1 April 1958 - April 1960 Kath.Volksschule an der Eiffelstraße 4630 Bochum-4 April 1960 - Mai 1968 Heinrich v. Kleist math.naturw.Gymnasium 4630 Bochum-4
Wehrdienst:	Juli 1968 - November 1969
Studium:	seit November 1969 Studium an der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum
Diplomvorprüfung:	Februar 1972
Diplomhauptprüfung:	Juli 1975
Promotion:	September 1975 - Februar 1980

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791